
3 3433 06641560 9

PLN
Thomsen

(Thomson)
PLN
0.50 D.

THERMOCHEMISCHE

UNTERSUCHUNGEN

VON

JULIUS THOMSEN,

DR. PHIL. ET MED.

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT ZU KOPENHAGEN.

ZWEITER BAND.

METALLOIDE.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG,

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1882.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorwort.

Der vorliegende zweite Band enthält meine Untersuchungen über die wichtigsten Verbindungen der Metalloide, wie die des Wasserstoffs, des Sauerstoffs und des Chlors mit den anderen Elementen dieser Gruppe, sowie auch einige Schwefel- und Stickstoffverbindungen; er umfasst demnach die Bestimmungen einer grösseren Anzahl von Fundamentalwerthen der Thermochemie, wie die Bildungswärme des Wassers, des Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelwasserstoffs, des Ammoniaks, der Kohlenwasserstoffe, der Chlorkohlenstoffe u. s. w. Fast eine jede dieser Bestimmungen erforderte besondere Apparate und Methoden zur Erzielung genauer Resultate, und so ist diese Arbeit eine äusserst zeitraubende und mühevolle gewesen. Von den erreichten Resultaten war bis jetzt nur ein Theil aus meinen Publicationen in verschiedenen Zeitschriften bekannt, wie diejenigen, welche die Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen betreffen, doch sind auch diese ergänzt und theilweise wiederholt festgestellt worden; so sind die Untersuchungen über Hydroxylamin und unterbromige Säure, über die Säuren und Oxyde des Selens, Tellurs, Antimons und Wismuths, über Oxalsäure und Kohlenoxyd, sowie über die Kohlenwasserstoffe als neue Untersuchungen zu betrachten. Sämmtliche Untersuchungen über die Chlorverbindungen der Metalloide: Jod, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth und Kohlenstoff werden hier zum ersten Male publicirt; unter diesen gehört diejenige über Kohlenstofftetrachlorid und Perchloräthylen wohl zu den schwierigsten thermochemischen Untersuchungen, die bis jetzt durchgeführt worden sind. Ebenfalls können als

neue Untersuchungen diejenigen über die Oxychloride des Phosphors, Antimons, Wismuths und Kohlenstoffs, sowie über Kohlenstoff- und Carbonylsulfid genannt werden.

Die numerischen Resultate der Untersuchung habe ich Seite 396—412 in einer Reihe von Tabellen zusammengestellt, wodurch die Benutzung derselben wesentlich erleichtert wird. Ferner habe ich nach jedem grösseren Abschnitte die gewonnenen Resultate eingehend discutirt und am Schluss des Bandes eine allgemeine Uebersicht über die Affinitätsphänomene der Metalloide gegeben.

Kopenhagen, November 1882.

Der Verfasser.

Inhalt

des zweiten Bandes.

	Seite
Einleitung	1
Wasserstoffverbindungen der Metalloide.	
A. Wasserstoffverbindungen des Chlors, des Broms und des Jods.	
I. Chlorwasserstoff (Versuch No. 710—716)	8
1. Direkte Bildung des Chlorwasserstoffs	8
a. Methode und Apparate	8
b. Experimentelle Daten	16
2. Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser	18
3. Bildungswärme des Chlorwasserstoffs	19
II. Bromwasserstoff (Versuch No. 717—725)	21
1. Zersetzung von Bromkalium durch Chlor	21
2. Lösung von Brom in Wasser	24
3. Absorption des Bromwasserstoffs durch Wasser	26
4. Bildungswärme des Bromwasserstoffs	28
III. Jodwasserstoff (Versuch No. 726—731)	29
1. Zersetzung von Jodkalium durch Chlor	29
a. Die Grösse der Zersetzung	29
b. Experimentelle Daten	31
2. Absorption des Jodwasserstoffs durch Wasser	33
3. Bildungswärme des Jodwasserstoffs	35
IV. Theoretische Betrachtungen über die Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs	36
B. Wasserstoffverbindungen des Sauerstoffs und des Schwefels.	
I. Wasser (Versuch No. 732—734)	44
1. Methode und Apparate	45
2. Detail der Verbrennungsversuche	47

Seite

3. Bildungswärme des Wassers 52
4. Einfluss der Temperatur auf die Bildungswärme des Wassers 54

II. Wasserstoffhyperoxyd (Versuch No. 735—736) . . . 56
1. Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds 56
2. Reduction von Wasserstoffhyperoxyd durch Zinnchlorür 57
3. Bildungswärme des Wasserstoffhyperoxyds 58

III. Schwefelwasserstoff (Versuch No. 737—742) 60
1. Bildungswärme und Absorptionswärme 60
2. Theoretische Betrachtungen über das Verhalten des Schwefelwasserstoffs 65

C. Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs.

I. Ammoniak (Versuch No. 743—753) 68
1. Verbrennungswärme des Ammoniaks 68
2. Absorptionswärme des Ammoniaks 72
3. Verbindungen des Ammoniaks mit Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelwasserstoff 73

II. Hydroxylamin (Versuch No. 754—762) 77
1. Zersetzungsmethode 77
2. Experimentelle Untersuchung 79
a. Lösungswärme des chlorwasserstoffsauren und des schwefelsauren Hydroxylamins 79
b. Neutralisationswärme des Hydroxylamins 80
c. Oxydation von Hydroxylamin durch Silberoxydul . . 81
3. Bildungswärme des Hydroxylamins 83

D. Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

I. Aeltere Untersuchungen 85
II. Verbrennungswärme des Acthylens (Vers. No. 763—765) 87
III. Verbrennungswärme des Acetylens (Vers. No. 766—769) 89
IV. Verbrennungswärme des Methans, des Aethans und des Benzols 93
1. Methan 94
2. Aethan 94
3. Benzol 95

V. Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe 96
1. Allgemeiner Charakter derselben 96
2. Die Bildungswärme als Funktion der Elemente der Verbindung 98
3. Die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe bei constantem Volumen 101
4. Vergasungswärme des Kohlenstoffs 102

Seite

VI. Der numerische Werth der dynamischen Constanten des Kohlenstoffs 109

E. Rückblick auf die Untersuchung über die Wasserstoffverbindungen der Metalloide 114

Sauerstoffverbindungen der Metalloide.

A. Sauerstoffverbindungen des Chlors, des Broms und des Jods.

I. Unterchlorige Säure (Versuch No. 770—778) 123
1. Zersetzbarkeit der Alkali enthaltenden Lösungen der unterchlorigen Säure 123
2. Bildungswärme der unterchlorigen Säure und deren Anhydrid 124
a. Die Bildung der Säure 125
b. Die Zersetzung der unterchlorigen Säure 125
3. Experimentelle Beilagen 127
a. Reaction von Chlor auf wässrige Natronlösung . . 127
b. Reduction der unterchlorigen Säure durch Jodwasserstoffsäure 128
c. Absorptionswärme des Anhydrids der unterchlorigen Säure 132
4. Theoretische Betrachtungen über die Bildung und Zersetzung der unterchlorigen Säure 134

II. Chlorsäure (Versuch No. 779—787) 137
1. Zersetzung des chlorsauren Kalis bei höherer Temperatur 138
2. Reduction der Chlorsäure durch schweflige Säure . . 141
3. Numerische Resultate 142
4. Theoretische Betrachtungen über die Bildung und Zersetzung der Chlorsäure 143

III. Unterbromige Säure (Versuch No. 788—791) 146
1. Erste Versuchsreihe 146
2. Zweite Versuchsreihe 147
3. Bildungswärme der unterbromigen Säure 149

IV. Bromsäure (Versuch No. 792—795) 150
1. Bildungswärme der Bromsäure 150
2. Lösungswärme und Bildungswärme des bromsauren Kalis 153
3. Numerische Resultate 154

Seite
V. Jodsäure (Versuch No. 796—807) 155
1. Bildungswärme der Jodsäure und ihres Anhydrids . . 155
2. Bildungswärme des jodsauren Kalis 159
3. Experimentelle Beilagen 160
a. Zersetzung der Jodsäure durch Jodwasserstoff . . . 160
b. Bildung von Jodsäure aus Jodwasserstoff und unterchloriger Säure 161
c. Lösungswärme der Jodsäure und des Jodsäureanhydrids 162
d. Lösungswärme des jodsauren Kalis 163
4. Numerische Resultate 163
VI. Ueberjodsäure (Versuch No. 808—810) 164
VII. Theoretische Betrachtungen über die Säuren des Chlors, des Broms und des Jods 167
1. Jodsäure und Ueberjodsäure 167
2. Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure 168

B. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs 172
I. Zersetzung des Ammoniumnitrits in Stickstoff und Wasser (Versuch No. 811—820) 173
1. Aeltere Untersuchungen 173
2. Beschreibung des Calorimeters und der übrigen Vorrichtungen 175
a. Messung der durch die Verbrennung des Wasserstoffs hinzugeführten Wärmemenge 177
b. Messung der Zersetzungswärme des Ammoniumnitrits 178
c. Das Gewicht des zersetzten Salzes 179
3. Das Detail der Versuche 179
4. Bildungswärme des Ammoniumnitrits 184
II. Oxydation des Stickstoffoxyds und Zersetzung des Stickstoffdioxyds durch Wasser (Versuch No. 821 bis 824) 185
III. Oxydation von Stickstoffdioxyd zu Salpetersäure in wässriger Lösung (Versuch No. 825—828) . . 189
1. Oxydation durch Chlorgas 190
2. Oxydation durch übermangansaures Kali 191
IV. Zersetzung des Stickstoffoxyduls (Vers. No. 829—830) 192
V. Berechnung der Hauptresultate 194
1. Salpetersäure 195
2. Salpetrige Säure 195
3. Stickstoffoxyd 197
VI. Tabellarische Zusammenstellung der Bildungswärme der Oxyde und Säuren des Stickstoffs 198

Seite

VII. Theoretische Betrachtungen über die Wärmephänomene der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs 200

C. **Sauerstoffverbindungen des Phosphors.**

I. Neutralisationswärme der Säuren des Phosphors und Arsens 206

II. Darstellung der Säuren 209

III. Schmelzwärme, Lösungswärme und Molecularvolumen der Säuren (Versuch No. 831—842) . . . 210

IV. Bildungswärme der Säuren des Phosphors (Versuch No. 843—854) 213

1. Oxydation von phosphoriger Säure durch Brom . . . 213
2. Oxydation von unterphosphoriger Säure durch Brom . 215
3. Oxydation von Phosphor durch Jodsäure 218

V. Zusammenstellung der Resultate 223

1. Schmelzwärme und Molecularvolumen 224
2. Wärmetönung bei der Lösung der Säuren in Wasser . 224
3. Wärmetönung bei der Bildung der Säuren aus ihren Elementen 225

D. **Sauerstoffverbindungen des Arsens** 227

I. Oxydation von Arsen zu Arsensäure (Versuch No. 855 bis 857) 228

II. Oxydation von arseniger Säure zu Arsensäure (Versuch No. 858—859) 230

III. Lösungswärme der Säuren (Versuch No. 860—863) . . 232

IV. Zusammenstellung der Resultate und Discussion derselben 235

V. Nachtrag 239

E. **Sauerstoffverbindungen des Antimons und des Wismuths.**

I. Antimonoxyd 240

II. Antimonsäure 242

III. Wismuthoxyd 243

F. **Sauerstoffverbindungen des Schwefels.**

I. Schweflige Säure (Versuch No. 864—873) 245

1. Verbrennungswärme des rhombischen und des monoklinischen Schwefels 245
2. Absorptionswärme des Anhydrids der schwefligen Säure 248
3. Lösungswärme der condensirten schwefligen Säure . . 249

Seite

II. Schwefelsäure (Versuch No. 874—876) 251
1. Oxydation von schwefliger Säure durch Chlor 251
2. Bildungswärme der Schwefelsäure und des Anhydrids derselben . . , ... 254
III. Unterschweflige Säure (Versuch No. 877—880) . . . 256
IV. Dithionsäure (Versuch No. 881—884) 259
V. Tetrathionsäure (Versuch No. 885—886) 262
VI. Trithionsäure und Pentathionsäure 264
VII. Theoretische Betrachtungen über die Sauerstoffverbindungen des Schwefels 265

G. Sauerstoffverbindungen des Selens und des Tellurs.

I. Selenige Säure (Versuch No. 887—890) 269
1. Bildungswärme der selenigen Säure 269
2. Lösungswärme der selenigen Säure 271
II. Selensäure (Versuch No. 891—892) 273
1. Bildungswärme der Selensäure 273
2. Numerische Resultate für die Säuren des Selens . . . 274
III. Tellurige Säure 275
IV. Tellursäure (Versuch No. 893—894) 277
V. Rückblick auf das Verhalten des Sauerstoffs gegen Schwefel, Selen und Tellur 279

H. Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

I. Kohlensäure 281
1. Einfluss des isomeren Zustandes auf die Verbrennungswärme 281
2. Verbrennungswärme des Kohlenstoffs 283
II. Kohlenoxyd (Versuch No. 895—904) 284
1. Experimentelle Methode 284
2. Experimentelle Resultate 287
III. Oxalsäure (Versuch No. 905—910) 289
1. Oxydation von Oxalsäure durch unterchlorige Säure . 289
2. Lösungswärme und Bildungswärme der Oxalsäure . . 293
3. Theoretische Betrachtungen 294

J. Rückblick auf die Untersuchung über die Sauerstoffverbindungen der Metalloide 298

Seite

Chlorverbindungen der Metalloide.

I. Jodchlorür und Jodchlorid (Versuch No. 911—914) . 305
1. Calorimetrische Methode 305
2. Versuchsdaten 306
II. Schwefelchlorür, S_2Cl_2 (Versuch No. 915—920) . . . 308
III. Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 (Versuch No. 921—923) . . . 310
IV. Selenchlorür und Selenchlorid (Versuch No. 924—933) 313
1. Direkte Bildung der Selenchloride 313
2. Lösungswärme des Selenchlorids 316
3. Bildungswärme der selenigen Säure 316
V. Tellurchlorid, $TeCl_4$ (Versuch No. 934—938) 318
1. Direkte Bildung von Tellurchlorid 318
2. Zersetzung von Tellurchlorid durch Wasser 320
VI. Phosphorchlorür und Phosphorchlorid (Versuch No. 939—944) 321
1. Lösungswärme der Chloride des Phosphors 321
2. Bildung von Phosphorchlorid aus Phosphorchlorür und Chlor 323
VII. Phosphoroxychlorid, $POCl_3$ (Versuch No. 945—947) . 324
VIII. Arsenchlorür, $AsCl_3$ (Versuch No. 948—951) 326
1. Zersetzung von Arsenchlorür durch Wasser 326
2. Direkte Bildung von Arsenchlorür 327
IX. Antimonchlorür und Antimonchlorid (Versuch No. 952 bis 964) 329
1. Direkte Bildung von Antimonchlorür 329
2. Bildung des Antimonchlorids aus dem Chlorür . . . 330
3. Zersetzung der Chloride des Antimons durch Wasser . 331
X. Wismuthchlorür und Wismuthoxychlorür (Versuch No. 965—973) 335
1. Direkte Bildung von Wismuthchlorür 335
2. Zersetzung des Wismuthchlorürs durch Wasser zu Oxychlorür 336
3. Bildung des Oxychlorürs aus dem Wismuthoxydhydrat und Chlorwasserstoffsäure 337
XI. Kohlenstofftetrachlorid (Versuch No. 974—982) . . . 339
1. Calorimetrische Methode 339
a. Verbrennungswärme des Wasserstoffs 341
b. Entwicklung der Formel für die Berechnung der Versuche 345
c. Der Universalbrenner für flüchtige organische Körper 349

Seite

2. Verbrennung von Kohlenstofftetrachlorid durch Wasserstoff und Sauerstoff 353

XII. Perchloräthylen, C_2Cl_4 (Versuch No. 983—984) . . . 356

XIII. Carbonylchlorid, $COCl_2$ (Versuch No. 985—995) . . . 359

1. Zersetzung des Carbonylchlorids durch Kalilösung . . 359
2. Verbrennung des Carbonylchlorids durch Wasserstoff und Sauerstoff 362

XIV. Rückblick auf die Chlorverbindungen der Metalloide (Versuch No. 996—997) 364

1. Direkte Bildung 364
2. Verhalten zum Wasser 365
3. Bildungswärme 369
4. Oxychloride 372

Schwefel- und Stickstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

I. Kohlenstoffsulfid, CS_2 (Versuch No. 998—1001) . . . 375

1. Bildungswärme des Kohlenstoffsulfids 375
2. Experimentelle Beilagen 379

II. Carbonylsulfid, COS (Versuch No. 1002—1003) . . . 381

1. Darstellung des Carbonylsulfids 381
2. Experimentelle Daten 383
3. Bildungswärme 384

III. Cyan, C_2N_2 (Versuch No. 1004—1007) 387

IV. Cyanwasserstoff, CNH (Versuch No. 1008—1011) . . 389

V. Rückblick auf die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metalloiden 391

Tabellarische Zusammensetzung der numerischen Resultate der Untersuchung über die Bildungswärme der Verbindungen der Metalloide.

I. Wasserstoff 397
II. Sauerstoff 398
III. Chlor 399
IV. Brom 400
V. Jod 401
VI. Schwefel 403
VII. Selen 405

Seite
VIII. Tellur 405
IX. Stickstoff 406
X. Phosphor 408
XI. Arsen 409
XII. Antimon 410
XIII. Wismuth 410
XIV. Kohlenstoff 411

Anhang.

I. Constitution der Kieselsäure und der Fluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung (Versuch No. 1012 bis 1024) 413
1. Verhalten der Kieselsäure gegen Natronlösung 413
2. Verhalten der Kieselsäure gegen Fluorwasserstofflösung 415
II. Verhalten der Borsäure zur Fluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung 421
III. Basicität und Constitution der Jodsäure 423
IV. Specifisches Gewicht und Volumen der Jodsäure- und der Ueberjodsäurelösungen 427
V. Constitution der Chlorwasserstoffsäure und der chlorwasserstoffsauren Salze 430
1. Phänomene der Isomorphie 431
2. Specifisches Gewicht der wässrigen Säure 436
3. Wärmephänomene 440
4. Schlussbemerkungen 442

Oxydations- und Reductionsmittel.

I. Zinnchlorür (Versuch No. 1025—1034) 445
1. Oxydationswärme des Zinnchlorürs 445
2. Experimentelle Beilagen 449
a. Oxydation von Zinnchlorür durch unterchlorige Säure 449
b. Oxydation von Zinnchlorür durch Jodsäure 450
c. Oxydation von Zinnchlorür durch Wasserstoffhyperoxyd 451
d. Oxydation von Zinnchlorür durch übermangansaures Kali 452
e. Gegenseitige Reduction von Wasserstoffhyperoxyd und übermangansaurem Kali 452
II. Eisenchlorür und schwefelsaures Eisenoxydul (Versuch No. 1035—1040) 453
1. Oxydationswärme des Eisenchlorürs 453

Seite
a. Reduction von unterchloriger Säure durch Eisenchlorür 454
b. Reduction von übermangansaurem Kali durch Eisenchlorür 454
c. Oxydation von Eisenchlorür durch gasförmiges Chlor 454
2. Experimentelle Beilagen 456
a. Oxydation von Eisenchlorür durch unterchlorige Säure 456
b. Oxydation von Eisenchlorür durch übermangansaures Kali 456
c. Oxydation von Eisenchlorür durch Chlor 457
III. Uebermangansaures Kali 458
1. Reduction des Salzes zu Manganoxydul 458
2. Reduction des Satzes zu Mangandioxyd 459
IV. Chromsäure 463
V. Tabellarische Zusammenstellung der Reactionsconstanten 464
a. Reactionsconstanten der Oxydationsmittel 465
b. Reactionsconstanten der Reductionsmittel 467

Rückblick auf die Affinitätsphänomene der Metalloide.

I. Theoretische Betrachtungen über die Dynamik der chemischen Processe 468
II. Anwendung der dynamisch-chemischen Grundprincipien auf die Affinitätsphänomene der Metalloide 475
1. Sauerstoff 475
2. Wasserstoff 479
3. Chlor 482
4. Brom und Jod 485
5. Stickstoff 491
6. Phosphor 494
7. Arsen, Antimon und Wismuth 497
8. Schwefel 498
9. Selen und Tellur 503
10. Kohlenstoff 504

Einleitung.

Die Wärmetönung, welche die Bildung einer Verbindung s ihren Elementen begleitet, entspricht dem Unterschiede zwischen r Energie der Elemente und derjenigen der Verbindung. Gessermassen ist die Wärmetönung ein Ausdruck für die Affinität r Elemente, denn eine Zersetzung der gebildeten Verbindung ihre Elemente würde eine der Bildungswärme des Körpers quivalente Arbeitsmenge in Anspruch nehmen, aber thatsächlich st das Verhältniss zwischen der Bildungswärme einer Verbinlung und der Affinität ihrer Bestandtheile weniger einfach, selbst wenn keine Aenderung des physikalischen Zustandes der Körper eintritt. Die Elemente sind nämlich ebensowenig wie die Verbindungen Aggregate von Atomen, sondern von Molecülen, nur mit dem Unterschiede, dass jene aus Molecülen mit gleichartigen Atomen, diese aus Molecülen mit ungleichartigen Atomen bestehen. Die Reaction zwischen Elementen ist demnach ähnlich wie diejenige zwischen zusammengesetzten Körpern; in beiden Fällen werden Molecüle zersetzt und neue Molecüle gebildet, und die Wärmetönung des Processes wird demnach die Differenz zwischen der Energie der zersetzten und der gebildeten Molecüle sein.

Wenn Chlor sich mit Wasserstoff verbindet so ändert sich der physikalische Zustand der Körper nicht; der gebildete Chlorwasserstoff ist gasförmig wie die ursprünglichen Bestandtheile, und das Volumen der Verbindung ist demjenigen der Bestandtheile gleich. Ebenso einfach ist der Process bei der Bildung des Stickoxyds aus Sauerstoff und Stickstoff, auch hier findet weder eine Aenderung des physikalischen Zustandes noch des Vo-

lumens statt. Die Wärmetönung muss deshalb auch in diesen Beispielen einfacher Art sein. Der Versuch zeigt, dass die Wärmetönung der Reaction, auf ein Molecül der reagirenden Elemente bezogen, für Chlorwasserstoff 44000°, für Stickoxyd dagegen — 43150° beträgt. Unter der Annahme, dass die Zusammensetzung der Molecüle der Elemente einfachster Art sei, und dass diese, der üblichen Annahme gemäss, zwei Atome enthalten, können die besprochenen Reactionen durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:

$$(H^2 : Cl^2) = 2\,(H, Cl) - (H, H) - (Cl, Cl) = +\,44000^c$$
$$(N^2 : O^2) = 2\,(N, O) - (N, N) - (O, O) = -\,43150.$$

Aus der ersten Gleichung folgt nun

$$(H, Cl) = 22000^c + \tfrac{1}{2}(H, H) + \tfrac{1}{2}(Cl, Cl),$$

d. h. die Affinität zwischen Chlor und Wasserstoff ist grösser als 22000°, insofern die Bildung des Wasserstoffmolecüls und des Chlormolecüls aus den entsprechenden Atomen von einer Wärmeentwicklung begleitet sein würde, oder insofern wenigstens die Summe der Bildungswärme der beiden Molecüle positiv ist. Die wahre Grösse dieser Werthe ist bis jetzt noch ganz unbekannt, und der beobachtete Werth 44000° ist demnach nur als Reactionswärme für ein Molecül Chlor und ein Molecül Wasserstoff aufzufassen.

Die zweite Gleichung giebt für die Bildung des Stickoxyds aus seinen Elementen den Werth

$$(N, O) = -\,21575^c + \tfrac{1}{2}(N, N) + \tfrac{1}{2}(O, O).$$

Die Affinität zwischen Stickstoff und Sauerstoff ist demnach scheinbar negativ; sie könnte erst positiv werden, wenn die Bildungswärme des Stickstoffmolecüls oder des Sauerstoffmolecüls oder der beiden Molecüle zusammen so gross wäre, dass sie den negativen Werth der Reactionswärme aufheben könnten.

Nun ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass Atome ein Molecül bilden können, wenn sie sich gegenseitig abstossen, d. h. wenn sie wirklich negative Affinität zu einander zeigen. Im Gegentheil scheint es weit angemessener anzunehmen, dass Atome sich gegenseitig anziehen, und dass das Resultat dieser Anziehung die Bildung von Molecülen ist, dass aber diese

Anziehung sowohl zwischen gleichartigen, als zwischen verschiedenartigen Atomen ungleich gross sein kann.

Um nun die bei der Bildung des Stickoxyds beobachtete scheinbare negative Affinität in dem eben gegebenen Sinne zu erklären, müsste man annehmen, dass entweder die Bildung des Stickstoffmolecüls oder des Sauerstoffmolecüls oder beider von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet sein würde, und dass demnach die Spaltung dieser Molecüle bei der Bildung des Stickoxyds einen beträchtlichen Kraftaufwand erfordere. Je kräftiger aber die Atome im Molecüle eines Elementes mit einander verknüpft sind, desto schwieriger wird es sein, dieses Molecül zu zersetzen, und desto weniger wird der fragliche Körper geneigt sein, Verbindungen mit anderen Körpern einzugehen.

Nun zeigt Stickstoff bekanntlich nur eine höchst geringe Neigung Verbindungen mit anderen Elementen einzugehen, und aus der thermochemischen Untersuchung dieser Verbindungen folgt, dass sie meistens unter Wärmeabsorption oder doch nur einer geringen Wärmeentwicklung gebildet werden; nur das Stickstoffbor möchte eine Ausnahme bilden. Sehr nahe liegt nun die Annahme, dass die Ursache der scheinbaren Abneigung des Stickstoffs anderen Körpern gegenüber in der starken Bindung der Atome im Stickstoffmolecüle zu suchen ist, und die leichte Zersetzbarkeit der Stickstoffverbindungen erklärt sich dann aus dem energischen Bestreben der getrennten Stickstoffatome wieder Molecüle zu bilden.

Bei der Bildung des Stickstoffoxyds aus seinen Elementen wird dieser Annahme zufolge eine beträchtliche Wärmemenge zur Spaltung des Stickstoffmolecüls und wahrscheinlich auch des Sauerstoffmolecüls verwendet, so dass dieser Aufwand von Wärme die Wärmeentwicklung übersteigt, welche der Affinität zwischen Stickstoff und Sauerstoff entspricht, wodurch selbstverständlich die totale Wärmetönung negativ wird.

Diese Beispiele mögen genügen um zu zeigen, dass die Wärmeentwicklung, welche die sogenannte direkte Verbindung zweier Körper begleitet, nicht als ein absolutes Maass für die Affinität dieser Körper gelten kann. Gleichwohl ist eine Bestimmung der scheinbaren Bildungs-

wärme der Körper von grosser Bedeutung, denn nur durch diese Werthe wird man später, von gewissen Hypothesen ausgehend, zur Lösung der Hauptfrage nach der wahren Affinität der Elemente gelangen können.

Die Wärmetönung der direkten Verbindung zweier Körper lässt sich entweder unmittelbar oder auf Umwegen messen. Die erste Methode giebt das Resultat unabhängig von anderen Beobachtungen, und sie liefert deshalb auch die genauesten Resultate, wenn die direkte Vereinigung der Körper unter den Bedingungen, die für calorimetrische Messungen eingehalten werden müssen, zu Stande kommen kann. Dieses ist aber nur für eine geringe Anzahl von Verbindungen der Fall, wie Wasser, Kohlensäure, Chlorwasserstoff; während die meisten Verbindungen zur Bildung Bedingungen, wie erhöhte Temperatur und dergl., erfordern, die im Calorimeter nur schwierig zu erreichen sind. Deshalb wird auch die Bildungswärme der meisten Verbindungen indirekt bestimmt, und thatsächlich ist dieses auch gewöhnlich die genaueste Methode, wenn die zur Berechnung des gesuchten, aus dem unmittelbaren Versuchsresultate abzuleitenden Werthes, nöthigen Hülfswerthe schon vorher mit hinlänglicher Genauigkeit gemessen worden sind.

Einige Werthe müssen aber unumgänglich direkt bestimmt werden, weil es sonst unmöglich wird aus den durch indirekte Messungen gefundenen Werthe die Wärmetönung der direkten Vereinigung der Körper zu berechnen. Glücklicherweise sind die für solche Berechnungen wichtigsten Werthe, wie die Bildungswärme des Wassers, des Chlorwasserstoffs, der Kohlensäure, der schwefligen Säure u. s. w. leicht direkt zu messen; aber eine besondere Sorgfalt muss bei diesen Messungen verwendet werden, weil eine etwaige Ungenauigkeit in den für diese Fundamentalgrössen angenommenen Werthen vielfach auf die durch Berechnung indirekter Versuche gefundenen Grössen einwirken kann. —

Der zweite Band meiner thermochemischen Untersuchungen enthält nun meine Messungen der Bildungswärme der wichtigsten einfachen Verbindungen, welche die Metalloide mit einander bilden. Die zwei Hauptgruppen sind selbstverständlich die Wasser-

stoffverbindungen und die Sauerstoffverbindungen der Metalloide, und unter diesen stehen dann in erster Linie Chlorwasserstoff, Wasser, schweflige Säure und Kohlensäure obenan, die als Grundlage für die Berechnung der zahlreichen indirekten Messungen dienen; aber auch andere Verbindungen, wie Chlor- und Stickstoffverbindungen, werden Gegenstand der folgenden Abschnitte. In der Wahl der zu untersuchenden Verbindungen habe ich mich theils durch die allgemeine Bedeutung derselben für die theoretische Auffassung der chemischen Verbindungen, theils durch die Möglichkeit einer genauen Messung leiten lassen; denn es war mir mehr daran gelegen ein begrenztes möglichst genau untersuchtes Material, als eine grosse Anzahl ungenauer Werthe aufweisen zu können.

An diese Untersuchungen über die Bildungswärme der wichtigsten Verbindungen der Metalloide schliessen sich in natürlicher Reihenfolge diejenigen über die Oxydations- und Reductionsmittel, wie Chlor, Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure, Uebermangansäure, Chromsäure, Mangandioxyd, schweflige Säure, Zinnchlorür, Eisenchlorür u. s. w. Der letzte Abschnitt des zweiten Bandes wird meine Untersuchung über die Constitution der wässrigen Lösungen einiger Säuren und Alkalien, sowie über die Constitution der wasserhaltigen Salze enthalten.

Wasserstoffverbindungen

der

Metalloide.

Die Wasserstoffverbindungen der Metalloide bilden eine Gruppe von Körpern, welche nicht nur in theoretischer Beziehung ein grosses Interesse darbieten, sondern auch für praktisch-chemische Arbeiten von grosser Bedeutung sind. Körper wie Chlorwasserstoff, Wasser, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und die Kohlenwasserstoffe sind nicht allein typische Verbindungen, sondern auch bei einer grossen Menge chemischer Reactionen sehr wirksame Körper. Wie die Kenntniss der allgemeinen Eigenschaften dieser Körper für die Auffassung der am häufigsten stattfindenden chemischen Reactionen unumgänglich nöthig ist, so spielt auch die Bildungswärme dieser Körper eine Hauptrolle in der Untersuchung und Berechnung sehr vieler Reactionen auf thermochemischem Wege.

Die vorliegende Untersuchung ist nun auf die wichtigsten dieser Verbindungen beschränkt, und zwar habe ich mich in der Wahl derselben theils durch ihre Bedeutung als chemisch wirksame Körper, theils aber auch durch die Wahrscheinlichkeit, genaue Messungen der fraglichen Wärmetönungen erzielen zu können, leiten lassen.

Man wird hier Untersuchungen über die Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sowohl für den gasförmigen als den gelösten Zustand finden. Höchst interessant

wäre eine Messung der Bildungswärme des Fluorwasserstoffs gewesen; so lange aber das Fluor nicht isolirt darstellbar ist, wird eine solche Messung unmöglich sein. Von den Wasserstoffverbindungen der divalenten Metalloide habe ich nur Wasser, Wasserstoffhyperoxyd und Schwefelwasserstoff untersucht; dagegen fehlen die Wasserstoffverbindungen des Selens und Tellurs, weil ich an der Möglichkeit der Darstellung derselben in hinlänglicher Reinheit und Quantität für eine solche Untersuchung zweifelte. Von den Verbindungen der trivalenten und pentavalenten Metalloide habe ich mich aus demselben Grunde auf die Stickstoffverbindungen, das Ammoniak und das Hydroxylamin, beschränkt. Aus der Gruppe der tetravalenten Metalloide wird nur Kohlenstoff Gegenstand der Untersuchung; von den zahlreichen Verbindungen desselben mit Wasserstoff habe ich eine grosse Anzahl der Untersuchung unterworfen; von diesen werde ich aber hier nur die einfacheren Verbindungen, wie Methan, Aethan, Aethylen, Acetylen und Benzol besprechen, die übrigen aber meinen Mittheilungen über die organischen Körper im vierten Bande vorbehalten.

A. Wasserstoffverbindungen des Chlors, des Broms und des Jods.

(Aus Pogg. Annal. 1873, Bd. 148, S. 177—202.)

Die Grundlage der Untersuchung bildet eine direkte Messung der Wärmetönung bei der Verbindung des Wasserstoffs mit Chlor; dagegen habe ich die Bildungswärme des Brom- und Jodwasserstoffs indirekt durch Messung der Wärmetönung der Reaction von Chlor auf Brom- und Jodkalium zu bestimmen gesucht.

I.
Chlorwasserstoff.

1. Direkte Bildung des Chlorwasserstoffs.

a. Methode und Apparate.

Da die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs eine der Fundamentalgrössen der Thermochemie ist, so habe ich besondere Sorgfalt angewendet, um diese mit der grössten Genauigkeit zu bestimmen. Eine grosse Anzahl von chemischen Processen lässt sich nur mit Hülfe dieser Grösse berechnen, und ein Fehler in dieser Bestimmung würde eine grosse Anzahl anderer Bestimmungen wesentlich beeinflussen.

Von Seiten der Theorie ist diese Bestimmung ganz einfach, denn Chlor und Wasserstoff verbinden sich leicht direkt zu Chlor-

wasserstoff, und es ist demnach nur nothwendig, die diesen Process begleitende Wärmeentwicklung zu messen; die praktische Ausführung aber ist mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft.

In den von Favre und Silbermann und wahrscheinlich auch in den von Abria angestellten Versuchen zur Bestimmung dieser Grösse wurde das Chlor über Wasser aufgefangen: dieses Verfahren schien mir wenig genau, weil bekanntlich das Wasser durch Chlor, besonders leicht im Lichte, zersetzt wird und dadurch das Chlor mit Sauerstoff oder wahrscheinlicher mit unterchloriger Säure verunreinigt werden kann. Die Gegenwart von Sauerstoff im Chlor muss aber absolut vermieden werden, weil selbst eine geringe Menge Sauerstoff das Resultat sehr bedeutend erhöhen würde, denn die durch die Verbrennung des Sauerstoffs entwickelte Wärme addirt sich zum Resultat, ohne das Gewicht des als Chlorwasserstoff bestimmten Products zu vermehren, und zwar so, dass ein Gehalt von einem Procent Sauerstoff im Chlor das Resultat um 3 Procent erhöht, und noch grösser wird der Fehler, wenn dem Chlor unterchlorige Säure beigemischt ist.

In meinen Versuchen wurde das Chlor über concentrirter Schwefelsäure gesammelt und aufbewahrt. Der dazu verwandte Apparat ist ziemlich complicirt, weil es erforderlich ist, sowohl die Füllung der Gasbehälter mit reinem Chlor leicht durchführen zu können, wie auch später die Ausströmung des Chlors in völlig geregelter und mit vor Anfang des Versuches zu bestimmender Geschwindigkeit zu bewerkstelligen. Wie ich diese Aufgabe in durchaus befriedigender Weise gelöst habe, wird aus der Zeichnung des ganzen zur Bestimmung der Verbrennungswärme des Chlors im Wasserstoff benutzten Apparats hervorgehen, welcher auf Tafel I dargestellt ist.

Der Apparat besteht aus drei Haupttheilen: a) dem Chlorgasbehälter mit seinem Entwicklungs- und Regulirungsapparat; b) dem Wasserstoffentwicklungsapparat und c) dem Calorimeter mit dem Absorptionsapparat für den gebildeten Chlorwasserstoff.

α) Der Chlorgasbehälter.

Der Behälter für das zu verwendende Chlorgas besteht aus den zwei Glasgefässen *J* und *K*, die etwa 8 Liter gross sind.

Durch die dreifach durchbohrten Kautschukpfropfen derselben geht ein doppelt gebogenes Glasrohr *ik* von 1 Ctm. innerem Durchmesser bis an den Boden beider Gefässe. Durch dieses Rohr bewegt sich die in den Gefässen *J* und *K* befindliche Schwefelsäure von dem einen zum andern Gefässe. In dem unteren der beiden Gefässe münden die Röhren *9* und *10* ein; die erste führt zum Calorimeter, die letztere zum Chlorentwicklungsapparat; sie sind beide durch Glashähne verschliessbar. Das obere Gefäss *K* hat ebenfalls zwei Röhren, von welchen die eine, durch den Hahn *12* verschliessbar, mit einem Bunsen'schen Aspirator verbunden ist, während die andere zum Regulirungsapparate führt.

Der Chlorentwicklungsapparat besteht aus einem Kolben *P* und fünf Cylindergläsern *O* zum Reinigen des Chlors; das erste derselben ist zur Beseitigung etwaiger Chloroxyde mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, die nächsten drei mit Wasser und das fünfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt. Zwischen diesen und dem Hahn *10* ist ein Dreiweghahn *11* angebracht, dessen eine Oeffnung mit einem durchs Fenster des Arbeitsraumes gehenden langen Glasrohr *q* verbunden ist.

Die Füllung des Behälters *J* mit Chlor geschieht folgendermassen. Der Hahn *11* wird so gedreht, dass die Verbindung der äusseren Luft mit dem Entwicklungsapparate hergestellt ist; die Entwicklung von Chlor wird nun so lange fortgesetzt, bis dieses vollständig von Natronlauge absorbirt wird. Alsdann wird durch eine Drehung des Hahnes *11* die Verbindung mit dem Behälter *J* hergestellt. Dieser Behälter ist bis auf 1 Centimeter vom Stöpsel mit Schwefelsäure gefüllt, und durch die Schliessung der Hähne *12*, *13* und *14* ist das fernere Zulaufen von Schwefelsäure vom Behälter *K* verhindert. Die Hähne *8*, *9* und *10* werden geöffnet, und das Gas streicht dann vom Entwicklungsapparate durch den kleinen leeren Raum des Behälters *J* und durch die Hähne *9* und *8*, von welchen der letztere ein Dreiweghahn ist, dessen eine Mündung mit der Röhre *q* in Verbindung steht und das durchstreichende Gas durchs Fenster des Laboratoriums hinausführt. Wenn die geringe Menge Luft im Behälter *J* völlig durch Chlor ausgetrieben ist, wird der Hahn *9* geschlossen und der Hahn *12*, der mit dem Aspirator verbun-

den ist, geöffnet. Durch die Wirkung des Aspirators wird nun die Schwefelsäure aus dem Behälter *J* in den Behälter *K* allmählich aufgesogen, um für das sich entwickelnde Chlor Platz zu machen. Die Hähne *12* und *10* werden so regulirt, dass die Entleerung des Behälters *J* mit der Chlorentwicklung Schritt hält, so dass im Kolben *P* stets ein Ueberdruck vorhanden ist. Der Hahn *15* gestattet den Kolben bei etwaigen Störungen verschliessen zu können. Wenn man für die Entwicklung das bekannte Gemisch von 8 Theilen Kochsalz, 6 Theilen Braunstein, 14 Theilen Schwefelsäure und 7 Theilen Wasser verwendet, und dabei die Entwicklung in zwei Phasen bewerkstelligt und jedes Mal nur die Hälfte der Säuremischung benutzt, so ist die Entwicklung so regelmässig, dass der Apparat nach einmaliger Einstellung fast kaum einer ferneren Regulirung bedarf. Ich hatte die Grösse des Kolbens so gewählt, dass die Hälfte der zu verwendenden Säure für jede Füllung des Behälters hinlänglich war. Wenn der Behälter *J* soweit mit Chlor gefüllt worden ist, dass die Schwefelsäure noch eben die grosse Heberröhre verschliesst, wird der Hahn *11* so gedreht, dass der Rest des sich entwickelnden Chlors zum Fenster hinausgeführt wird.

Das Ausströmen des Chlors aus dem Behälter *J* zum Calorimeter wird selbstverständlich dadurch bewirkt, dass die Schwefelsäure aus dem Behälter *K* durch die Heberröhre *ik* in den Behälter *J* wieder zurückläuft. Da es aber zur Erzielung genauer Resultate nothwendig ist, dass das Strömen des Chlors zum Calorimeter mit constanter und von Anfang an geregelter Geschwindigkeit geschieht, so müssen verschiedene Vorrichtungen getroffen werden.

Der Regulirungsapparat für die Ausströmung des Chlors ist in der Zeichnung durch *L*, *M* und *N* dargestellt und wirkt in folgender Weise. Die Röhre *l* geht zum Boden des Gefässes *K*; da während des Ablaufens der Schwefelsäure aus *K* der Hahn *12* geschlossen ist, so muss die den Raum der Säure ersetzende Luft durch das Rohr *l* eintreten. Dadurch wird die Veränderung, welche die Drucksäule der Heberröhre *ik* durch Veränderung in der Höhe der Säure des Behälters *K* erleidet, compensirt. Nun ändert sich aber beim Strömen der Säure auch die Höhe derselben im Behälter *J*, und die Druckhöhe der Heberröhre würde jetzt eine Aenderung erleiden, wenn nicht andere

Vorrichtungen getroffen wären. Die Gefässe *J* und *K* haben gleichen Durchmesser und so ändert sich der Stand der Säure in beiden Gefässen gleichzeitig und zwar gleichstark; es ist demnach für die genaue Regulirung nothwendig, den Widerstand, welchen die zum Behälter *K* strömende Luft zu überwinden hat, in demselben Grade zu vermindern, als die Oberfläche der Säure in *J* steigt oder, was dasselbe ist, als sie in *K* sinkt. Dieses wird nun durch die Gefässe *L*, *M* und *N* erreicht, welche alle mit concentrirter Schwefelsäure bis auf eine bestimmte Höhe gefüllt sind. Die nach *K* strömende Luft tritt durch das Rohr *m* ein, überwindet den Druck der Säure in *M*, geht dann durch das Rohr mit dem geöffneten Hahne *13*, überwindet demnach den Druck der Schwefelsäure im Gefässe *L*, von welchem sie zuletzt durch das Rohr *l* in den Behälter *K* eintritt, um die abfliessende Schwefelsäure zu ersetzen. Das Gefäss *L* ist ferner mit dem Gefässe *N* heberförmig verbunden, indem das Rohr *n* zum Boden beider Gefässe reicht. Eine völlig constante Ausströmung des Chlorgases wird nun endlich dadurch erreicht, dass die Oberflächen der Säure in den Gefässen *K* und *L* auf gleichem Niveau gehalten werden, denn dann ändert sich der Druck, welchen die einströmende Luft zu überwinden hat, um die doppelte Grösse der Niveauveränderung im Behälter *K*, oder um eben die Grösse der Veränderung der Drucksäule des Hebers *ik*. Dies wird nun dadurch erzielt, dass die Röhre *14* des Gefässes *N* mit dem Aspirator verbunden ist; durch zweckmässiges Oeffnen des Hahnes *14* wird die Säure in dem Masse von *L* nach *N* übergeführt als sie von *K* nach *J* läuft, so dass das Niveau in den Gefässen *K* und *L* gleich hoch bleibt; so lange dieses der Fall ist, wird das Chlorgas mit völlig constanter Geschwindigkeit aus dem Behälter *J* zum Calorimeter strömen. Um aber diese Geschwindigkeit selbst ändern zu können, ist die Röhre *m* verschiebbar; je tiefer sie in die Säure des Gefässes *M* hinuntergeht, desto grösser ist der Gegendruck der Flüssigkeit dieses Gefässes, und desto geringer wird die Ausströmungsgeschwindigkeit des Chlors; bei unveränderter Stellung der Röhre *m* bleibt die Ausströmungsgeschwindigkeit völlig constant.

β) Der Wasserstoffentwicklungsapparat.

Dieser Apparat ist in der Zeichnung durch *A*, *B*, *C*, *D*, *E* und *F* bezeichnet. Ich habe denselben schon früher (vgl. Band 1, Seite 27 ff.) beschrieben; er liefert einen Strom von reinem Wasserstoff mit constanter und regulirter Geschwindigkeit; diese ist nämlich von dem Druck abhängig, mit welchem der Wasserstoff aus dem Apparate herausströmt, und dieser Druck wird durch den Stand des Wassers in dem Gefässe *E* bestimmt und constant erhalten. Das Zufliessen der Säure aus dem Gefässe *A* wird so regulirt, dass stets eine geringe Menge Wasserstoff aus der Mündung der in *E* befindlichen Röhre ausströmt. Um die Geschwindigkeit selbst zu messen, wird der Dreiweghahn *7* so gedreht, dass der sich entwickelnde Wasserstoff über Wasser aufgefangen und gemessen werden kann, und man dreht alsdann den Hahn *6* so, dass die gewünschte Menge Wasserstoff in der Minute sich entwickelt, während gleichzeitig ein kleiner Ueberschuss durch die Röhre des Gefässes *E* entweicht. Durch ein System von Röhren *F* mit Kalihydrat, Chlorcalcium u. s. w. wird der Wasserstoff getrocknet, bevor er zum Calorimeter gelangt.

γ) Das Calorimeter und der Absorptionsapparat.

Der Verbrennungsraum des Calorimeters *G* ist eine Platinkugel *γ* von etwa ½ Liter Inhalt. In diese münden von unten drei Röhren, von welchen die eine mit dem Chlorbehälter, die andere mit dem Wasserstoffapparat und die dritte mit dem Absorptionsapparat für den sich bildenden Chlorwasserstoff verbunden ist. Die erste Röhre führt ungefähr zum Centrum der Kugel und endet in einer aus sehr dünnem Platinblech gebildeten, in einem Glasrohr eingeschmolzenen Röhre, welche als Brennöffnung für das Chlorgas dient. Die beiden Röhren, welche Wasserstoff und Chlor in das Calorimeter führen, befinden sich in einer nach oben offenen aus $\frac{1}{20}$ Millimeter dickem Platinblech gebildeten Röhre von etwa 2 Centimeter Durchmesser. Das für den gebildeten Chlorwasserstoff bestimmte Ableitungsrohr ist ein etwa 6 Millimeter weites Rohr aus $\frac{1}{20}$ Millimeter dickem Platinblech.

Die Entzündung des Chlors im Wasserstoff wird durch einen Inductionsfunken bewerkstelligt; die Leitungsdrähte des Stromes sind dünne Platindrähte, welche durch zwei der genannten

drei Röhren ins Innere des Verbrennungsraumes führen und einen Funken gegen die Platinmündung des Chlorleitungsrohres überspringen lassen.

Der Absorptionsapparat für den gebildeten Chlorwasserstoff ist durch *H* versinnlicht; das erste Gefäss und die untere gebogene Röhre enthalten nur destillirtes Wasser. Die zweite gebogene Röhre ist theilweise mit Schnitzeln von ausgewaschenem schwedischen Filtrirpapier gefüllt, welche von Wasser benetzt die Absorption des Chlorwasserstoffs beendigen.

Die übrige Einrichtung ist die von mir oft benutzte. Die Platinkugel befindet sich in einem 3000 Grm. Wasser fassenden Gefäss, welches in der Mitte der doppelten Hülle des Calorimeters aufgestellt ist. Eine Rührvorrichtung, durch eine elektromagnetische Maschine in regelmässiger Bewegung gehalten, bedingt die Gleichförmigkeit der Temperatur des Wassers. Die Temperaturerhöhung wird wie gewöhnlich durch ein Fernrohr abgelesen; um die Zeichnung nicht zu compliciren, sind die Thermometer des Wasserbehälters und der Calorimeterhülle weggelassen.

c) Die Durchführung des Versuches.

Der Versuch wird folgendermassen angestellt. Der Behälter *J* ist auf die angegebene Weise mit Chlor gefüllt worden; die Hähne *9*, *10*, *12* und *14* sind geschlossen, der Hahn *13* offen; die Röhre *m* hat die für die gewünschte Geschwindigkeit des Chlorstroms nöthige Stellung. Die Platinkugel des Calorimeters und die Absorptionsapparate werden mit Wasserstoff gefüllt, und zuletzt der Dreiweghahn *8* so gestellt, dass die in der Röhre *g* befindliche Luft ebenfalls durch Wasserstoff ersetzt wird. Alsdann wird der Hahn *8* so gedreht, dass das Rohr *h* mit dem langen Ableitungsrohr *q* communicirt, und der Hahn *9* wird geöffnet; der beginnende Chlorstrom treibt alsdann die Luft des Rohres *h* aus. Wenn Alles vorbereitet ist, und die Thermometer abgelesen sind, schliesst man den Hahn 7, lässt dann den Inductionsfunken im Calorimeter überschlagen und öffnet gleichzeitig den Hahn *8* für die Verbindung zwischen *g* und *h*, wodurch der Chlorstrom zum Calorimeter gelangt und angezündet wird; schliesslich öffnet man wieder den Hahn 7 für den Wasserstoff und lässt nun die Verbrennung des Chlorgases so lange stattfinden, bis

die Temperaturerhöhung die gewünschte geworden ist. Alsdann wird der Chlorstrom unterbrochen, aber der Wasserstrom so lange fortgesetzt, bis aller Chlorwasserstoff aus der Platinkugel ausgetrieben worden ist.

Die gebildete Chlorwasserstoffsäure wird durch Entleerung und wiederholte Ausspülung des Absorptionsapparates auf ein willkürliches Gewicht gebracht. Von dieser wässrigen, gut gemischten Lösung wird eine ebenfalls willkürliche Quantität abgewogen und auf Chlorwasserstoff analysirt; zu diesem Zwecke wurde das Gewicht einer Normalbarytlösung bestimmt, welches nöthig war, um das Gewicht der zur Analyse genommenen Chlorwasserstoffsäure zu neutralisiren. Zur Controle wurde auch die Chlorwasserstoffsäure mit Silbersalz gefällt und das Chlorsilber gewogen. Die Analyse durch Neutralisation ist aber jedenfalls vorzuziehen, obgleich die Differenzen zwischen den beiden Methoden nur bis 2 pro Mille betrugen; denn bei der Neutralisirung ist man vom Atomgewicht des Chlors ganz unabhängig. Das Aequivalent meiner Normalbarytlösung stützt sich nämlich nur auf die Molecülzahl des Silbernitrats und des Chlornatriums. Nehmen wir nun für ein Atom Sauerstoff die Zahl 16, so ist nach den Atomgewichtszahlen von Stas das Moleculargewicht des Silbernitrats 169,974, während die gewöhnlich abgerundeten Zahlen 170,0 geben, was nur einen Unterschied von $\frac{1}{7000}$ ausmacht; das Moleculargewicht des Chlornatriums ist nach Stas 58,500, genau dieselbe Zahl, welche die abgerundeten Atomzahlen geben. Zur Feststellung meiner Normallösungen wurden 30,488 Grm. geschmolzenes reines Silbernitrat in 1793,4 Grm. destillirtem Wasser gelöst; das Aequivalent dieser Lösung beträgt nach den abgerundeten Zahlen 10170 Grm., nach den Zahlen von Stas 10168 Grm. Zur Controle dieser Lösung wurde sie zur Fällung von Chlornatrium benutzt; da aber ein geringer Ueberschuss von der Silberlösung nothwendig ist, wenn man chromsaures Kali als Indicator benutzen will, so wurde das Aequivalent der Silberlösung für die Anwendung dieses Indicators bestimmt; in zwei Versuchen gebrauchten 0,1995 und 0,3961 Grm. geschmolzenes Chlornatrium zur Fällung beziehungsweise 34,74 und 68,94 Grm. der Silberlösung bis zur eintretenden sehr schwachen Färbung. Die vollständige Fällung erfordert einige Zeit, weil die anfangs entstehende Färbung nach einigen

Minuten wieder verschwindet, und die Fällung ist erst vollständig, wenn die Färbung constant wird. Das praktische Aequivalent der Silberlösung berechnet sich hieraus zu 10187 und 10182, im Mittel zu 10184,5, nach den Zahlen von Stas zu 10183,5, einem fast identischen Werth. Eine Chlorwasserstoffsäure von willkürlicher Stärke wurde nun mit Silberlösung titrit, nachdem sie vorher genau durch eine reine titrirte Natronlösung neutralisirt worden war; das Aequivalent der Chlorwasserstoffsäure war constant 3127 Grm. Durch Neutralisation dieser Chlorwasserstoffsäure mit einer Barytlösung wurde das Aequivalent der letzteren bestimmt; es betrug constant 3906,5 Grm. Zur Controle wurde ein gewogenes Quantum der Barytlösung mit reiner Schwefelsäure neutralisirt, verdampft und geglüht; aus dem gebildeten Bariumsulfat ergab sich das Aequivalent der Lösung zu 3907,0 Grm., und diese Zahl habe ich als Aequivalent für die Barytlösung angenommen.

Wird die Chlorwasserstoffsäure, welche im Calorimeter gebildet worden ist, mit dieser Barytlösung auf der Wage titrirt, so resultirt die Menge des gebildeten Chlorwasserstoffs nach Aequivalenten, unabhängig von der Atomgewichtszahl des Chlors, und durch Multiplication mit 36,5 oder mit 36,459 erhält man das Gewicht des Chlorwasserstoffs nach den beiden Atomgewichtszahlen des Chlors.

b. Experimentelle Daten.

Das Detail der Versuche ist in den folgenden Tabellen enthalten, und zwar bezeichnet:

No. die fortlaufende Nummer dss Versuches;

T die Temperatur der Luft;

t_a die Temperatur des Calorimeters beim Beginn des Versuches;

t_β die beobachtete Temperatur am Schluss des Versuches;

t_b die aus der Abkühlung des Calorimeters berechnete Endtemperatur;

δ die Temperaturerhöhung $(t_b - t_a)$ während des Versuches;

S das Gewicht der erhaltenen wässrigen Chlorwasserstoffsäure;

s das Gewicht des zur Analyse verwandten Theils der Säure;

b das Gewicht der das Gewicht s neutralisirenden Barytlösung mit einem Aequivalent von 3907 Grm.;
x das Gewicht des gebildeten Chlorwasserstoffgases für $ClH = 36{,}459$;
x' dasselbe Gewicht für $ClH = 36{,}5$;
R das Resultat für 1 Molecül Chlorwasserstoff.

Der Wasserwerth der verschiedenen Theile des Calorimeters ist 59,7 Grm. und die Wassermenge des Calorimeters 2400 Grm.; demnach beträgt der gesammte Wasserwerth des Calorimeters 2459,7 Grm.. Zur Berechnung der Versuche dienen die folgenden Formeln:

$$x = \frac{S}{s} \cdot \frac{b}{3907} \cdot 36{,}459$$
$$x' = \frac{S}{s} \cdot \frac{b}{3907} \cdot 36{,}5$$
$$R = \delta \cdot 2460 \cdot \frac{s}{S} \cdot \frac{3907}{b}.$$

Da die Erhöhung der Temperatur des Calorimeters der Zeit genau proportional ist, und die Lufttemperatur das Mittel der Grenztemperaturen ist, so wird keine Correction für den Einfluss der Luft nothwendig. Die Endtemperatur t_b ist auf gewöhnliche Art aus der Abkühlung berechnet; die Correctionen betragen hier nur 0,005° bis 0,009°.

(H, Cl)

No.	710	711	712	713
T	19,0°	19,0°	19,4°	19,0°
t_a	17,735	17,390	17,850	17,025
t_β	20,935	20,690	20,766	20,650
t_b	20,940	20,699	20,773	20,655
δ	3,205	3,309	2,923	3,630
S	600,6^{gr}	600,4^{gr}	600,05^{gr}	600,67^{gr}
s	29,92	30,50	29,72	30,27
b	69,83	73,375	63,24	79,89
x	13,080	13,479	11,914	14,792
x'	13,095	13,494	11,928	14,810
R	21975^c	22018^c	22003^c	22008^c

Die Quantität des gebildeten Chlorwasserstoffs beträgt in jedem dieser Versuche 12 bis 15 Grm. oder etwa ein Drittel Molecül. Das Mittel aus den 4 Versuchen ist

$$(H, Cl) = 22001^c,$$

oder in Worten: Wenn ein Molecül gasförmigen Chlorwasserstoffs aus seinen Elementen gebildet wird, so beträgt die Wärmetönung 22001°. Dass diese Zahl bedeutend von der vorher angenommenen Zahl abweicht, werde ich weiterhin eingehender besprechen.

---

2. Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser.

Die Wärmeentwicklung bei der Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser wurde bestimmt, indem trockener Chlorwasserstoff in Wasser geleitet wurde. Das Absorptionsgefäss war eine Glaskugel, dessen Wassermenge 430 Grm betrug. Der Wasserwerth des Calorimeters betrug 13,9 Grm., so dass der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters 443,9 Grm. ausmachte. Die Quantität des absorbirten Chlorwasserstoffs wurde durch Titriren einer abgewogenen Quantität der gebildeten Säure mittelst Natronlösung, welche ein Aequivalent von 990,7 Grm. hatte, bestimmt.

In den folgenden Detailangaben bezeichnen T, t_a, t_b, δ, x und R dieselben Grössen wie vorhin; ferner ist

s das Gewicht der zum Titriren verwendeten Säure;
n das Gewicht der zur Sättigung nöthigen Natronmenge
N das Aequivalent der Natronlösung (990,7 Grm.);
a das Gewicht des Wassers (430 Grm.);
p der Wasserwerth des Calorimeters (13,9 Grm.).

Die Quantität des absorbirten Chlorwasserstoffs x wird in folgender Weise gefunden. Da das Gewicht der Flüssigkeit nach der Absorption $a + x$ ist, so erhält man

$$\frac{n \,.\, (a + x)}{N \,.\, s} \, \mathrm{ClH} = x$$

woraus dann

$$x = \frac{n \,.\, a \,.\, \mathrm{ClH}}{N \,.\, s - \mathrm{ClH} \,.\, n}.$$

Die Wärmeentwicklung der Absorption von 1 Molecül Chlorwasserstoff durch Wasser wird

$$R = \delta \frac{a + p}{a} \left(\frac{N \, . \, s}{n} - \mathrm{Cl\,H} \right).$$

Ob wir in dieser Formel ClH 36,5 oder 36,459 setzen, ist ohne Einfluss auf das Resultat, weil der Werth von $\frac{Ns}{n}$ etwa 2000 mal die Differenz der beiden Zahlen beträgt. Das Detail der Versuche giebt die folgende Tabelle:

(HCl, Aq)

No.	714	715	716
T	19,0°	20,0°	19,9°
t_a	17,910	18,350	18,523
t_b	20,270	21,722	21,060
δ	2,360	3,372	2,537
s	72,82gr	51,82gr	69,30gr
n	10,12	10,22	10,33
x	2,210	3,145	2,372
R	17279c	17351c	17311c

Das Mittel aus diesen drei Versuchen ist

$$(\mathrm{H\,Cl}, \mathrm{Aq}) = 17314^c;$$

d. h. die Wärmetönung der Absorption eines Molecüls Chlorwasserstoffs durch Wasser beträgt 17314c.

3. Bildungswärme des Chlorwasserstoffs.

Wenn der für die Absorptionswärme gefundene Werth zur Bildungswärme des Chlorwasserstoffs addirt wird, so ergiebt sich die Wärmetönung bei der Bildung der wässrigen Chlorwasserstoffsäure aus Chlor, Wasserstoff und Wasser:

$$(\mathrm{H}, \mathrm{Cl}, \mathrm{Aq}) = 39315^c;$$

ein Werth, der für eine etwa 400 Molecül Wasser pro Mol. Chlorwasserstoff enthaltende Säure gilt.

Vergleichen wir nun die oben gefundenen Werthe mit den längst bekannten Zahlen von Favre und Silbermann und von Abria, so zeigen sich folgende Differenzen:

	Thomsen	Favre und Silbermann		Abria
		a	*b*	
(H, Cl)	22001[c]	23783[c]	23783[c]	24010[c]
(H Cl, Aq)	17314	16411	17479	14310
(H, Cl, Aq)	39315	40194	41262	38560

Die mit *a* bezeichnete Spalte enthält die Zahlen, wie sie von Favre und Silbermann im Jahre 1853 mitgetheilt wurden; die Spalte *b* aber diejenigen, welche Favre 1868 für diese Processe annimmt, nachdem er die Zahl 17479[c] für die Absorptionswärme bestimmt hatte, welche mit der von mir gefundenen 17314[c] recht gut übereinstimmt. Dagegen fällt meine Bestimmung der Bildungswärme des Chlorwasserstoffs im trocknen, luftförmigen Zustande bedeutend niedriger aus als die bisher bekannten, nämlich um 1782[c] niedriger als der von Favre und Silbermann bestimmte Werth. Dass hier ein Irrthum vorliegt, ist unzweifelhaft, und sehr wahrscheinlich ist die Ursache die, dass Favre und Silbermann mit unreinem d. h. Sauerstoff enthaltendem Chlor gearbeitet haben, da diese Forscher das Chlor über einer Kochsalzlösung aufbewahrten. Dass das Chlor selbst im Dunklen das Wasser allmählich zersetzt, ist kaum zweifelhaft, wodurch es mit Sauerstoff oder wahrscheinlicher mit unterchloriger Säure vermischt wird. Wie die Versuche von Abria angestellt sind, ist nicht bekannt; wahrscheinlich hat er, ebenso wie Favre und Silbermann, das Chlor über Wasser aufgefangen. Jedenfalls sind seine Versuche ungenau; denn er hat alle drei Grössen direkt bestimmt, und die Summe der beiden ersten Grössen ist, was auch der Fall sein soll, ungefähr gleich der letzten Grösse, obgleich die zweite Grösse mit einem Fehler von 3000[c] behaftet ist.

II.

Bromwasserstoff.

---

1. Zersetzung von Bromkalium durch Chlor.

Die Wärmetönung bei der Bildung des Bromwasserstoffs aus inen Elementen lässt sich nicht wie die des Chlorwasserstoffs rekt messen. Dagegen kann dies auf indirektem Wege unter enutzung des schon für die Chlorwasserstoffsäure gefundenen Verthes geschehen. Zu diesem Zwecke zersetzte ich eine ässrige Lösung von Bromkalium durch gasförmiges hlor, welches getrocknet in die Lösung des Bromkaliums geeitet wurde. Als Chlorbehälter dient der im vorigen Abschnitte beschriebene Apparat, in welchem das Gas sich über concentrirter Schwefelsäure befindet, und durch welchen das Gas in einem genau geregelten Strome zum Calorimeter geführt werden kann.

Die benutzte Lösung enthielt auf ein Molecül Bromkalium 200 Molecüle Wasser; die Wassermenge ist hinlänglich gross, um die ganze Menge des durchs Chlor abgeschiedenen Broms selbst bei vollständiger Zersetzung zu lösen. Von dieser Lösung wurde für jeden Versuch $\frac{1}{3}$ Molecül oder 1239,7 Gr. benutzt.

Als Calorimeter diente ein Platinkolben von etwa 1500 Cubikcentimeter Inhalt; derselbe war mit der nöthigen Rührvorrichtung zur Bewegung der Flüssigkeit versehen. Gegen den Einfluss der Luft wurde er durch den doppelwandigen cylindrischen Schirm geschützt.

Die Absorption des gasförmigen Chlors durch die Bromkaliumlösung ist vollständig und geht sehr schnell vor sich, so dass der Versuch in einigen Minuten vollendet ist. Der Versuch wurde unterbrochen, wenn die hinzugefügte Chlorgasmenge fast $\frac{1}{6}$ Molecül erreicht hatte, was leicht am Chlorgasbehälter abzulesen war. Ein Ueberschuss an Chlor über die zur völligen Zersetzung nöthige Menge ist zu vermeiden, weil sonst eine Berichtigung wegen der Lösung dieses Ueberschusses und der Reaction derselben auf das ausgeschiedene Brom nöthig wäre.

Um die Menge des zersetzten Bromkaliums zu messen, wurde ein willkürliches Gewicht der durch die Reaktion des Chlors gebildeten Flüssigkeit, welche dann Chlorkalium, Bromkalium und gelöstes Brom enthielt, auf dem Wasserbade zur Verflüchtigung des gelöstem Broms eingedampft. Die Lösung wurde dann mit Silbernitrat gefällt und das Gewicht des Silberniederschlages bestimmt.

Die Bromkaliumlösung hatte die Zusammensetzung $KBr + 200\, H_2O$, und ihr Moleculargewicht, welches mit A bezeichnet ist, wird demnach 3719 Grm.; ferner seien x Atome Chlor hinzugetreten, das Moleculargewicht der Lösung nach der Zersetzung ist dann $A + x\,Cl$. Wenn nun b Grm. dieser Flüssigkeit β Grm. Silberniederschlag geben, so entspricht der ganzen Flüssigkeit $(A + x\,Cl)\frac{\beta}{b}$ Grm. Silbersalz. Da aber das freie Brom vor der Präcipitation aus der Flüssigkeit entfernt worden war, so besteht der gebildete Niederschlag aus

$$x\,AgCl + (1 - x)\,AgBr$$

und das Gewicht desselben wird, indem AgCl und AgBr als Moleculargewichte aufgefasst werden,

$$x\,AgCl + (1 - x)\,AgBr = AgBr - x\,(Br - Cl),$$

und man hat folglich

$$AgBr - x\,(Br - Cl) = (A + x\,Cl)\,\frac{\beta}{b}.$$

Aus dieser Gleichung folgt der gesuchte Werth:

$$x = \frac{AgBr - A\frac{\beta}{b}}{Cl\,.\,\frac{\beta}{b} - (Br - Cl)}.$$

Aus den unten folgenden experimentellen Daten geht nun hervor, dass x in den beiden ersten Versuchen 0,9688 und 0,9782 ist; da die vollständige Zersetzung 1 Atom Chlor für jedes Molecül Bromkalium erfordert, so war die Zersetzung also fast vollständig. Im dritten Versuche ist sie dagegen gleich 0,6203, und hier entspricht die Zersetzung nur 0,62 Molecül Bromkalium. Die in der folgenden Tabelle benutzten Bezeichnungen sind dieselben wie früher; R ist das Resultat auf 1 Molecül zersetztes Bromkalium oder auf 1 Atom absorbirtes Chlor berechnet.

(KBrAq, Cl)

No.	717	718	719
T	18,6°	16,9°	18,7°
t_a	16,940	15,585	17,845
t_b	20,022	18,662	19,820
δ	3,082	3,077	1,975
b	105,96gr	127,80gr	199,28gr
β	4,087gr	4,915gr	8,538gr
x	0,9688	0,9782	0,6203
R	11519c	11391c	11523c

Bei der Berechnung dieser Versuche ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeit nach der Zersetzung wesentlich aus Chlorkalium, Brom und Wasser besteht. Nun ist nach meinen Untersuchungen über die specifiische Wärme der wässrigen Lösungen (vgl. Band 1, Seite 48) der Wasserwerth der Lösung $KCl + 200 H_2O$ gleich 3565 Grm.; ferner ist der Wasserwerth des in den Versuchen aus einem Molecüle Bromkaliumlösung ausgeschiedenen Broms für No. 717 und 718 etwa 8 Grm. und für No. 719 etwa 5 Grm. Schliesslich beträgt der Wasserwerth des Calorimeters 16 Grm., da aber in jedem Versuche nur $\frac{1}{3}$ Molecül Bromkaliumlösung benutzt ist, so muss das Dreifache oder 48 Grm. in die Formel eingeführt werden. Der ganze zu erwärmende, einem Molecüle Bromkaliumlösung entsprechende, Wasserwerth wird dann beziehungsweise

$$A' = 3621 \text{ Grm. und } 3618 \text{ Grm.}$$

Da die Temperaturerhöhung δ beträgt, und da in jedem Versuche x Molecüle Bromkalium zersetzt worden sind, so wird die Wärmetönung für die vollständige Zersetzung

$$R = \frac{A'\delta}{x}.$$

Hiernach ergeben die drei Versuche

$$(KBrAq, Cl) = \left.\begin{matrix} 11519 \\ 11391 \\ 11523 \end{matrix}\right\} \text{Mittel } 11478^c,$$

und in denselben beträgt das ganze vom Bromkalium abgetrennte Gewicht Brom 0,8556 Atome oder 68,45 Grm.

Aus diesem Resultate lässt sich nun die Bildungswärme der Bromwasserstoffsäure berechnen, doch ist dabei zu erinnern, dass das Brom im Versuche als Bromwasser resultirt. Der gefundene Werth ist der Unterschied zwischen der Bildungswärme des Chlorkaliums und des Bromkaliums und zwar

$$(K, Cl, Aq) - (K, Br\,Aq) = 11478^c.$$

Nun ist aber

$$(K, Cl, Aq) = \left\{ \begin{array}{l} (K, O, H, Aq) + (H, Cl, Aq) \\ + (K\,O\,H\,Aq, H\,Cl\,Aq) - (H^2O) \end{array} \right.$$

und für (K, Br Aq) aufgelöst, wird die Formel ganz ähnlich, nur dass in derselben Br anstatt Cl und (H, Br Aq) anstatt (H, Cl, Aq) zu setzen ist. Die Subtraction der beiden Gleichungen giebt dann

$$\left. \begin{array}{l} (H, Cl, Aq) - (H, Br\,Aq) \\ + (K\,O\,H\,Aq, H\,Cl\,Aq) - (K\,O\,H\,Aq, H\,Br\,Aq) \end{array} \right\} = 11478^c.$$

Von den vier Grössen der linken Seite der Gleichung sind nun drei schon bekannt, nämlich die Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung 39315^c und die Neutralisationswärme der Chlor- und Bromwasserstoffsäure 13740^c. Für das vierte Glied findet man alsdann

$$(H, Br\,Aq) = 39315^c + 13740^c - 13740^c - 11478_c$$
$$(H, Br\,Aq) = 27837^c;$$

d. h. wenn Bromwasser mit Wasserstoff eine wässrige Lösung von Bromwassertoffsäure bildet, entsteht eine Wärmeentwicklung von 27837^c für jedes Molecül der gebildeten Säure.

---

2. Lösung von Brom in Wasser.

Um die Wärmetönung bei der Bildung der Bromwasserstoffsäure aus den freien Grundstoffen berechnen zu können, ist es nothwendig, die Wärmetönung bei der Lösung von Brom in Wasser oder richtiger in einer wässrigen Lösung von Chlorkalium zu bestimmen.

Das Lösen des Broms in Wasser geht etwas langsam vor sich, doch lässt sich im Laufe einiger Minuten eine starke Lösung durch zweckmässiges Umrühren erhalten. Das Calorimeter ist wieder ein Platinkolben von $1\frac{1}{2}$ Liter Inhalt mit der nöthigen Vorrichtung zum Mischen des Broms mit dem Wasser, dessen Menge 1400 Grm. beträgt. Die Menge des gelösten Broms wurde durch Titriren eines mit Jodkalium versetzten Theiles des gebildeten Bromwassers bestimmt. Da die ganze Temperaturerhöhung nur etwa 0,1° beträgt, so ist eine grosse procentische Genauigkeit nicht zu erreichen; da aber die Zahl selbst sehr klein ist, hat die procentische Unsicherheit eine geringere Bedeutung.

(Br, Aq)

No.	720	721	722
T	20,4°	19,3°	19,0°
t_a	20,375	19,230	18,823
t_b	20,435	19,325	18,938
δ	0,060	0,095	0,115
b	18,93gr	19,62gr	19,48gr
β	72,25	90,10	127,91
A	7860	6531	4569
R	468c	620c	528c

Die 4 ersten Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie früher; ferner bezeichnet b das Gewicht des zur Untersuchung benutzten Bromwassers, β das Gewicht der Lösung von unterschwefligsaurem Natron, von welcher 30000 Grm. einem Atom Jod (Brom) entsprechen. A bezeichnet das Gewicht des entstandenen Bromwassers, welches 1 Atom Brom entspricht, und R endlich das Resultat. In dem letzten Versuche, wo A gleich 4569 ist, hatte das Wasser also etwa 2 Procent Brom gelöst. Man findet A und R durch die Formeln

$$A = \frac{b}{\beta} 30000$$
$$R = \delta . A.$$

Der Mittelwerth der 3 Versuche ist

$$(Br, Aq) = 539^c.$$

Brom löst sich in Wasser mit Wärmeentwicklung; dieselbe beträgt aber für 1 Molecül Brom nur etwa 1080[c].

Mit Benutzung dieses Werthes und der oben gefundenen Wärmetönung bei der Reaktion von Bromwasser auf Wasserstoff findet man diejenige Wärmetönung, welche bei der Bildung der wässrigen Bromwasserstoffsäure aus Brom, Wasserstoff und Wasser resultiren würde, indem

$$(Br, H, Aq) = (Br, Aq) + (Br\,Aq, H).$$

Man findet

$$(Br, H, Aq) = 28376^c.$$

Dieser Werth ist nicht unmittelbar mit dem oben für die Chlorwasserstoffsäure gefundenen vergleichbar, weil Brom ein flüssiger, Chlor aber ein gasförmiger Körper ist, und werden wir diesen Unterschied später näher ins Auge fassen.

---

3. Absorption des Bromwasserstoffs durch Wasser.

Zur Messung der Wärmetönung bei der Absorption des Bromwasserstoffs durch Wasser wurde der eben genannte 1½ Liter fassende Kolben aus Platin benutzt. Das Gewicht des in demselben enthaltenen Wassers betrug 1200 Grm., und mit dem Wasserwerth des Gefässes, des Thermometers und der aus Platin gefertigten Mischvorrichtung betrug der ganze Wasserwerth des Calorimeters 1216 Grm. In der folgenden das Versuchsdetail enthaltenden Tabelle haben die Buchstaben dieselbe Bedeutung wie in den ähnlichen Versuchen mit Chlorwasserstoff (vgl. Seite 18). Das Gewicht des absorbirten Bromwasserstoffs wird wie dort durch die Formel

$$x = \frac{n \,.\, a \,.\, \mathrm{HBr}}{\mathrm{N} \,.\, s - n \,.\, \mathrm{HBr}}$$

berechnet, und die Wärmetönung für 1 Molecül absorbirten Bromwasserstoff durch die Formel

$$R = \delta \frac{a + p}{a} \left(\frac{\mathrm{N}\, s}{n} - \mathrm{HBr} \right),$$

nur ist in diesen Formeln für a und p 1200 und 16 Grm. zu setzen. Ferner wurde das Gewicht des absorbirten Gases durch Titrirung

der Flüssigkeit mit einer Barytlösung, deren Aequivalent (½ Mol.) gleich 3907 Grm. war, ermittelt; demnach ist hier $N = 3907$ zu setzen.

(HBr, Aq)

No.	723	724	725
T	18,5°	18,5°	19,5°
t_a	17,065	17,000	18,113
t_b	19,190	19,675	21,010
δ	2,125	2,675	2,897
s	100,72gr	103,51gr	100,71gr
n	41,77	54,35	57,80
x	10,407	13,206	14,451
R	20113c	19950c	19745c

Aus diesen drei Versuchen folgt nun, dass die **Wärmetönung bei der Absorption von 1 Molecül Bromwasserstoff durch Wasser**

$$(HBr, Aq) = 19936^c$$

beträgt. In diesen Versuchen ist freilich der Wasserwerth der Bromwasserstofflösung gleich dem Gewichte des in derselben enthaltenen Wassers gesetzt. Allerdings ist dies nicht ganz correct; denn analog meinen Untersuchungen über die specifische Wärme der Chlorwasserstofflösung (vergl. Bd. 1, Seite 46) muss man annehmen, dass der Wasserwerth etwas geringer als die Wassermenge ist. In den Versuchen No. 723—725 sind 38,96 Grm. Bromwasserstoff absorbirt worden; die gebildete Lösung enthält demnach über 400 Molecüle Wasser auf 1 Molecül Säure, und für diesen Verdünnungsgrad würde der Unterschied kaum ½ Procent oder etwa 100c betragen. Ich halte es für zweckmässig keine Berichtigung anstatt einer zweifelhaften einzuführen.

4. Bildungswärme des Bromwasserstoffs.

Wenn die Absorptionswärme des Bromwasserstoffs von der Bildungswärme der Säure in wässriger Lösung abgezogen wird, so findet man die Wärmetönung bei der Bildung des gasförmigen Bromwasserstoffs aus seinen Elementen, oder

$$(H, Br, Aq) - (HBr, Aq) = (H, Br);$$

die für die beiden ersten Reactionen gefundenen Werthe, 28376 und 19936^c, geben

$$(H, Br) = 8440^c.$$

Dieser Werth gilt für Brom in dem bei der Temperatur der Versuche (18—20° C.) normalen Zustande d. h. er ist nur für flüssiges Brom gültig. Wenn die Bildungswärme bei einer Temperatur, bei welcher das Brom gasförmig auftritt, gemessen worden wäre, würde sie selbstverständlich höher ausgefallen sein. Nach den Entwicklungen von Band 1, Seite 66 ändert sich die Wärmetönung mit der Temperatur und zwar für eine Temperaturänderung von t zu T nach der Formel

$$R_T - R_t = (T - t)(q_a + q_b - q_c),$$

wo R_T und R_t die Wärmetönung des Processes bei der Temperatur T und t, ferner q_a und q_b das Product aus der specifischen Wärme und dem Gewicht der Bestandtheile und q_c denselben Werth für die Verbindung bezeichnen. Nun ist die Atomwärme des Broms und des Wasserstoffs respective 8,5 und 3,4^c, die Molecularwärme des Bromwasserstoffs 6,7; die Wärmetönung der Bildung des Bromwasserstoffs steigt demnach um 5,2^c für jeden Grad und würde bei dem etwa 40 Grad über der Temperatur der Versuche liegenden Siedepunkte des Broms etwa 210^c mehr als 8440^c betragen. Ferner ist die latente Wärme auf ein Atom Brom nach Herrn Andrews (Poggendorffs Ann. Bd. 75, Seite 501) zu 3650^c berechnet, und die Wärmetönung der Bildung von 1 Molecül Bromwasserstoff aus Bromdampf und Wasserstoff bei etwa 60° wird dann

$$8440^c + 210 + 3650^c = 12300^c,$$

während diejenige des Chlorwasserstoffs bei derselben Temperatur 22040^c betragen würde. Der Unterschied ist demnach, selbst

wenn die Bestandtheile alle gasförmig sind, beträchtlich, nämlich 9740^c. Die Affinität des Chlors zum Wasserstoff ist um diesen Werth höher als diejenige des Broms.

Für Brom bei 18—20° haben wir also folgende Werthe erhalten:

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(H, Br)	8440^c	Bildung aus
(H, Br, Aq)	28376	flüssigem Brom
(HBr, Aq)	19936	Absorptionswärme
(Br^2, Aq)	1078	Lösungswärme
(H, BrAq)	27837	Bild. a. Bromwasser.

III.

Jodwasserstoff.

1. Zersetzung von Jodkalium durch Chlor.

Die Wärmetönung bei der Bildung des Jodwasserstoffs habe ich durch ähnliche Versuche wie beim Bromwasserstoff festgestellt, indem ich eine wässrige Lösung von Jodkalium durch gasförmiges Chlor zersetzte. Da aber das bei der Zersetzung des Jodkaliums ausgeschiedene Jod nur theilweise in der Lösung bleibt, so ist die Menge des gelösten Theiles besonders zu messen, während in den Versuchen mit Bromkalium und Chlor eine solche Untersuchung dadurch überflüssig wurde, dass alles Brom in der Lösung blieb.

a. Die Grösse der Zersetzung.

In den folgenden Versuchen hatte die Lösung von Jodkalium die Zusammensetzung $KJ + 400\,H_2O$; wir bezeichnen das Moleculargewicht derselben, d. h. dasjenige Gewicht, welches 1 Mol.

KJ enthält, mit A. Wenn nun x Atome Chlor hinzugeleitet werden und von den ausgetriebenen x Atomen Jod y Atome in der Lösung bleiben, dann wird das Gewicht der also entstandenen Lösung

$$A' = A - x\,(J - Cl) + y\,J \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

wo Cl und J das Atomgewicht des Chlors und Jods bezeichnen.

Der Werth y wird durch Titrirung der Lösung mittelst einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron bestimmt. Die Concentration dieser Lösung war eine solche, dass 30000 Grm. derselben 1 Atom oder 127 Grm. Jod entsprechen. Wenn nun a Grm. der durch die Reaction des Chlors auf die Jodkaliumlösung entstandenen Flüssigkeit α Grm. unterschwefligsaure Natronlösung zur Entfärbung erfordern, dann ist

$$y = \frac{\alpha\,A'}{a\,.\,30000}. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Setzen wir in diese Formel für A' den Werth aus der Formel (1), so wird

$$y = \frac{\alpha\,[A - x\,(J - Cl) + y\,J]}{a\,.\,30000}. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Durch Auflösung dieser Gleichung nach y erhält man

$$y = \frac{\alpha\,[A - x\,(J - Cl)]}{a\,.\,30000 - \alpha\,J}. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Um nun die zweite unbekannte Grösse x zu bestimmen, wurde ein willkürliches Gewicht der Lösung A' mit schwefliger Säure bis zur Entfärbung erhitzt und dann mit einer Lösung von Silbernitrat gefällt, wodurch ein Gemisch von Chlor- und Jodsilber entsteht. Wenn nun b Grm. der Lösung A' hierbei β Grm. Chlor- und Jodsilber geben, so würde das Gewicht dieses Niederschlages, auf das Gewicht der ganzen Flüssigkeit A' berechnet,

$$\frac{\beta}{b}\,A' = \frac{\beta}{b}\,[A - x\,(J - Cl) + y\,J] \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

betragen. Nun ist aber die Zusammensetzung und das Gewicht des Niederschlages, welches bei der Reaction von x Atomen Chlor auf 1 Mol. Jodkalium entsteht, wenn y Atome Jod in Lösung geblieben sind,

$$x\,AgCl + (1 - x + y)\,AgJ = (1 + y)\,AgJ - x\,(J - Cl) \quad . \quad (6)$$

Die in den beiden Gleichungen (5) und (6) enthaltenen Werthe sind demnach zwei Ausdrücke für das Gewicht desselben Niederschlages, und man hat dann

$$\frac{\beta}{b}[A - x(J - Cl) + yJ] = (1+y)AgJ - x(J - Cl) \text{ . (7)}$$

und die Auflösung dieser Gleichung nach x führt dann für die Grösse der Zersetzung zu:

$$x = \frac{(1+y)\,\mathrm{Ag\,J} - \frac{\beta}{b}(A + y\,\mathrm{J})}{\left(1 - \frac{\beta}{b}\right)(\mathrm{J} - \mathrm{Cl})}, \quad \ldots\ldots\ldots \text{ (8)}$$

denn x bezeichnet eben die Anzahl der zur ein Mol. KJ enthaltenden Lösung hinzugetretenen Atome Chlor. Für y in der Gleichung (8) ist bei der Berechnung der aus der Gleichung (4) folgende Werth zu benutzen; dieser enthält aber auch x. Um nun die Berechnung nicht unnöthig zu compliciren, kann man für den Werth von y nach der Gleichung (4) den folgenden Näherungswerth

$$y = \frac{\alpha A}{30000\,a - \alpha J}$$

setzen, was nur einen höchst geringen Einfluss auf das Resultat ausüben wird. Der Werth x (J — Cl) ist nämlich gering gegen A; jener beträgt höchstens 91,5, wenn nämlich bei der vollständigen Zersetzung x gleich 1 wird; dagegen ist $A = 7366$. Ferner ist y selbst eine kleine Grösse (nach den unten folgenden Versuchsdaten liegt sie zwischen 0,066 und 0,169), und ändert sich durch die Näherungsformel nur um $\frac{1}{80}$ ihres Werthes; in die Formel (8) hineingeführt, wird der Nährungswerth x weniger als um $\frac{1}{1000}$ seines Werthes geändert.

b. Experimentelle Daten.

Das benutzte Calorimeter war dasselbe, wie bei der Zersetzung von Bromkalium durch Chlor. Der Platinkolben enthielt wie dort 1200 Grm. Wasser. Da die benutzte Lösung von Jodkalium der Formel $KJ + 400\,H_2O$ entsprach, wurde also für jeden Versuch $\frac{1}{6}$ Molecül Jodkalium verwendet, und in der Formel (8) ist $A = 7366$ Grm. zu setzen.

(KJ Aq, Cl)

No.	726	727	728
T	19,4°	18,8°	18,2°
t_a	17,817	17,212	17,295
t_b	21,175	20,190	20,900
δ	3,358	2,978	3,605
a	68,08gr	75,56	73,82
α	18,33	51,77	21,60
b	100,61	99,95	96,74
β	2,283	2,688	2,119
y	0,066	0,169	0,072
x	0,9291	0,8292	1,0072

Die Grösse der Zersetzung x umfasst in den beiden ersten Versuchen beziehungsweise 0,9291 und 0,8292 Molecüle Jodkalium; in dem letzten Versuche ist die Zersetzung dagegen vollständig, und ist ein kleiner Ueberschuss von Chlor zugegen. Das Resultat pro Molecül Jodkalium wird nun in folgender Weise berechnet.

Der calorimetrische Werth der durch die Reaction entstandenen Salzlösung, etwa $KCl + 400 H_2O$, ist nach meinen Bestimmungen der specifischen Wärme (vergl. Band 1, Seite 45) gleich 7170 Grm. Wasser; derjenige des ausgeschiedenen Jods gleich 7 Grm. und der Werth des Calorimeters auf 1 Mol. Jodkalium berechnet 96 Grm. Der ganze Wasserwerth für 1 Molecül Jodkalium ist dann

$$A'' = 7170 + 7 + 96 = 7273 \text{ Grm.}$$

und das Resultat wird:

$$R = \frac{\delta \cdot 7273}{x},$$

indem man doch bei der Berechnung des Versuches No. 728, wo die Zersetzung vollständig ist, anstatt des für x gefundenen Werthes, die Zahl 1 benutzen muss. Somit wird:

$$(KJ\,Aq, Cl) = \left\{\begin{array}{lcr} \text{No. } 726 & . \; . & 26287^c \\ \text{No. } 727 & . \; . & 26120 \\ \text{No. } 728 & . \; . & 26220 \end{array}\right\} \text{ Mittel } 26209^c.$$

Wie man sich erinnern wird, bleibt bei der Zersetzung der Jodkaliumlösung durch Chlor ein Theil des Jods in der Lösung; bei dem zweiten Versuche betrug dessen Menge $\frac{1}{6}$ Atom auf 1 Molecül Jodkalium. Die Wärmeentwicklung wird aber dadurch nicht in irgend bemerkbarer Art beeinflusst, denn durch mehrere Versuche, bei welchen ich Jod in Jodkalium von der Concentration $KJ + 400 H_2O$ im Calorimeter auflöste, konnte ich keine Wärmetönung beobachten. Das Resultat würde demnach dasselbe sein, wenn die ganze Jodmenge sich aus der Lösung niedergeschlagen hätte. Nun ist:

$$(KJ\,Aq, Cl) = \begin{cases} (KOH\,Aq, HCl\,Aq) - (KOH\,Aq, HJ\,Aq) \\ + (H, Cl, Aq) - (H, J, Aq) \end{cases}$$

und nach den früher gegebenen Zahlen (vergl. Band 1, Seite 294) wird dann

$$(J, H, Aq) = 13740^c - 13675^c + 39315^c - 26209^c$$
$$(J, H, Aq) = 13171^c$$

d. h. wenn Jod, Wasserstoff und etwa 400 Molecüle Wasser auf einander reagiren und wässrigen Jodwasserstoff bilden, beträgt die diese Reaction begleitende Wärmeentwicklung 13171^c für jedes Molecül der gebildeten Säure.

---

2. Absorption des Jodwasserstoffs durch Wasser.

Die Absorptionswärme des Jodwasserstoffs wurde ganz wie diejenige des Bromwasserstoffs bestimmt. Trockener Jodwasserstoff wurde in das 1200 Grm. Wasser enthaltene Platingefäss geleitet und die Wärmeentwicklung gemessen. Wie dort wurde auch hier das Gewicht des absorbirten Gases durch Titrirung eines willkürlichen Gewichtes, s, der Flüssigkeit mittelst einer Barytlösung, welche ein Aequivalent von 3907 Grm. hatte, festgestellt; das zur Neutralisation nöthige Gewicht dieser Lösung ist in der Tabelle mit n bezeichnet. Wie dort wird das Gewicht des absorbirten Jodwasserstoffs

$$x = \frac{n \, . \, a \, . \, HJ}{N \, . \, s - n \, . \, HJ}$$

wo N gleich 397 und a gleich 1200 Grm. zu setzen ist; H J das Moleculargewicht des Jodwasserstoffs. Die Wärmetönung ein Molecül Jodwasserstoff wird dann

$$R = \delta \frac{a+p}{a}\left(\frac{Ns}{n} - \mathrm{HJ}\right),$$

und ist p, wie früher, gleich 16 Grm. zu setzen.

(H J, Aq)

No.	729	730	731
T	18,3°	18,8°	18,2°
t_a	17,452	17,212	17,140
t_b	19,345	19,202	19,210
δ	1,893	1,990	2,070
s	101,70gr	104,15gr	104,22gr
n	39,20	42,14	43,85
x	15,330	16,102	16,753
R	19197c	19213c	19210c

Der Mittelwerth dieser drei Versuche ist

$$(\mathrm{HJ}, \mathrm{Aq}) = 19207^c;$$

d. h. 1 Molecül Jodwasserstoff giebt bei der Absorpti durch etwa 500 Molecüle Wasser eine Wärmeentwic lung von 19207c.

In diesen Berechnungen ist der calorimetrische Werth d Säurelösungen gleich dem des in den Lösungen enthalten Wassers gesetzt. Nach meinen oben citirten Untersuchung über die specifische Wärme der Lösungen ist dies wahrscheinli nicht ganz correct. Eine Lösung, die der Formel HCl + 400 H entspricht, erfordert etwas weniger Wärme für dieselbe höhung der Temperatur als 7200 Grm. Wasser, nämli etwa ½ Procent weniger. Für die Brom- und Jodwasserst säure habe ich die Untersuchung nicht durchgeführt; ihr V halten ist aber wahrscheinlich dasselbe wie das der Chlorwass stoffsäure; da aber die ganze Correction für die etwa 500 Mo

cüle Wasser enthaltende Lösung der Jodwasserstoffsäure kaum ½ Procent betragen würde, so scheint es mir geeigneter, dieselbe unberücksichtigt zu lassen.

---

3. Bildungswärme des Jodwasserstoffs.

Oben fanden wir für die Bildung der wässrigen Jodwasserstoffsäure den Werth 13171ᶜ; wenn von demselben die Absorptionswärme des Jodwasserstoffs, 19207ᶜ, abgezogen wird, so bleibt die Wärmetönung bei der Bildung des gasförmigen Jodwasserstoffs aus seinen Elementen:

$$(H, J, Aq) - (HJ, Aq) = (H, J) = -6036^c.$$

Die Wärmetönung ist demnach negativ, d. h. eine direkte Vereinigung von festem Jod mit Wasserstoff zu gasförmigem Jodwasserstoff würde von einer Wärmeabsorption von 6036ᶜ begleitet sein. Ein Theil dieser Wärmeabsorption entsteht selbstverständlich durch den Uebergang des Jods vom festen in den gasförmigen Zustand. Die Grösse dieses Wärmeverbrauchs lässt sich leicht berechnen, da sowohl die specifische Wärme des festen und flüssigen Jods, als auch die Schmelz- und Verdampfungswärme bekannt ist.

Eine Berechnung der Bildungswärme des Jodwasserstoffs bei dem Siedepunkt des Jods, 180°, bei welcher Temperatur Jod als dampfförmiger Körper reagirt, lässt sich leicht in der schon beim Bromwasserstoff besprochenen Weise durchführen. Die specifische Wärme des festen Jods ist 0,054, der Schmelzpunkt desselben 107°; zur Erwärmung der Gewichtseinheit Jod von der Versuchstemperatur (19°) auf 107°, wird demnach eine Wärmemenge von 88.0,054 oder 4,75ᶜ verbraucht. Nach den Untersuchungen von Favre und Silbermann (Ann. de Chim. et de Phys. [3] 37 p. 469) ist die specifische Wärme des geschmolzenen Jods 0,108ᶜ, die Schmelzwärme 11,71ᶜ und die Verdampfungswärme 23,95ᶜ. Um das geschmolzene Jod von dem Schmelzpunkt zum Siedepunkte zu erhitzen, wird demnach eine Wärmemenge von 0,108 (180 — 107) oder 7,90ᶜ verbraucht. Der ganze Wärmeverbrauch bei der Ueberführung des festen Jods bei 19° im Dampf zu 180°, beträgt also

$$4{,}75^c + 11{,}71^c + 7{,}90^c + 23{,}95 = 48{,}31^c;$$

für die Gewichtseinheit und auf 1 Atom oder 127 Grm. berechnet, wird der Verbrauch an Wärme 6135^c.

Da die Atomwärme des Wasserstoffs nach Regnault's Untersuchungen gleich $3{,}42^c$ ist, und die Molecularwärme des Jodwasserstoffs derjenigen des Chlorwasserstoffs oder 6,74 gleich gesetzt werden kann, so wird nach der oben mitgetheilten Formel

$$R_{180} - R_{19} = 6135^c + (3{,}42 - 6{,}74)\,161^c = 5600^c.$$

Die Bildungswärme des Jodwasserstoffs aus dampfförmigem Jod und Wasserstoff bei einer Temperatur von 180° ist demnach um 5600^c grösser als diejenige, welche der bei 19° und mit festem Jod durchgeführte Versuch gegeben hat. Bei der Siedehitze (180°) ist die Bildungswärme

$$-6036^c + 5600^c = -436^c;$$

sie behält ihren negativen Charakter.

Die folgende Tabelle enthält die für die Temperatur der Versuche etwa 19° C. geltenden Werthe, wenn das Jod als fester Körper reagirt.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(H, J)	-6036^c	Bild. d. gasförm. Säure.
(H, J, Aq)	+ 13171	„ „ wässrigen „
(H J, Aq)	19207	Absorptionswärme.

IV.

Theoretische Betrachtungen über die Bildungswärme des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten numerischen Werthe der oben mitgetheilten Untersuchung über die drei Wasserstoffsäuren zusammengestellt. Wie gewöhnlich ist der für eine Temperatur von 18—20° geltende Werth angegeben,

und derselbe bezieht sich auf den bei dieser Temperatur und dem mittleren Luftdruck normalen Zustand der Körper. Chlor wird demnach als gasförmiger, Brom als flüssiger und Jod als fester Körper reagirend vorausgesetzt, wenn diese Körper als Elemente sich mit andern Körpern verbinden oder als solche aus einer Verbindung abgeschieden werden.

(H, Cl) =	22001^c	Bildungswärme der gasförmigen Verbindungen.
(H, Br) =	8440	
(H, J) =	−6036	
(H, Cl, Aq) =	39315	Bildungswärme der Körper in wässriger Lösung.
(H, Br, Aq) =	28376	
(H, J, Aq) =	13171	
(HCl, Aq) =	17314	Absorptionswärme.
(HBr, Aq) =	19936	
(HJ, Aq) =	19207	

Die erste Gruppe enthält *die Wärmetönung bei der direkten Bildung des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs aus ihren Elementen.* Man sieht, dass dieselbe für die Chlorverbindung am grössten, kleiner für die Brom- und am kleinsten für die Jodverbindung ist, für welche letztere die Reactionswärme sogar negativ sein würde.

Dieses allgemeine Resultat hatten schon Favre und Silbermann aus ihren Versuchen (Ann. de chim. et de phys. [3] 34 p. 357 und 37 p. 406) abgeleitet, ihre Werthe weichen aber von den meinigen ziemlich stark ab. Die fundamentale Messung ist diejenige der Bildungswärme des Chlorwasserstoffs; da aber diese in Favre's und Silbermann's Versuchen zu hoch ausgefallen ist, mussten auch die beiden anderen Werthe, welche aus jener abgeleitet wurden, zu hoch ausfallen.

Die ungleich grosse Bildungswärme dieser drei Körper steht im engen Zusammenhange mit ihrer Stabilität und anderen chemischen Eigenschaften derselben. So wird der Chlorwasserstoff nicht oder wenigstens erst bei hoher Temperatur zersetzt; der Bromwasserstoff zersetzt sich aber bedeutend leichter, und Jodwasserstoff erträgt keine starke Temperaturerhöhung, ohne vollständig zersetzt zu werden. Umgekehrt ist eine direkte Bildung

von Chlorwasserstoff leicht zu bewerkstelligen; die Verein der Bestandtheile dieses Körpers geschieht bekanntlich unte plosion. Brom und Wasserstoff wirken aber nur schwer einander, und eine direkte Bildung von Jodwasserstoff aus s Elementen ist nicht möglich; in dieser Beziehung verhält der Jodwasserstoff wie fast alle Körper, die unter Wärmeal tion sich bilden, die direkte Bildung ist ohne Mitwirkun einer ausserhalb den Bestandtheilen liegenden Energie nicht lich, und die Verbindungen zersetzen sich leicht durch Wärme.

Die ungleich grosse Affinität der drei Körper gegen W stoff zeigt sich auch in dem Verhalten der Halogene Wasserstoffverbindungen gegenüber. Chlor zersetzt l und Jodwasserstoff, Brom dagegen nur Jodwasserstoff, währen ohne Einwirkung auf diese Wasserstoffverbindungen ist. Di genannten Zersetzungen vollziehen sich ohne fremde Hülf gewöhnlicher Temperatur, und lässt sich diese Zersetzun einem sehr schönen Vorlesungsversuch benutzen. Man fül vorher stark erwärmtes 3 bis 4 Liter fassendes Glasgefäss zur Hälfte mit trockenem Jodwasserstoffgas, ein anderes ähn Gefäss ebenfalls zur Hälfte mit trockenem Chlorgas, und dann den Inhalt des letzteren in das erstere hinein; man dann die Zersetzung des Jodwasserstoffgases durch Chor beoba indem das Gefäss mit tief violetten Dämpfen von Jod erfüllt

Schon oben habe ich nachgewiesen, welche Aenderung drei Werthe dadurch erleiden würden, wenn die Bildun höherer Temperatur stattfände. Wenn die Temperatur nich Aggregatzustand des Broms und Jods ändert, wird der U schied nicht gross sein; die Wärmeentwicklung steigt dan die drei Körper um 0,94^c, 5,2^c und 3,7^c für jeden unter der Voraussetzung, dass die Molecularwärme des l und Jodwasserstoffs derjenigen des Chlorwasserstoffs gleic was sehr wahrscheinlich ist. Man könnte demnach die Bildu wärme als Funktion der Temperatur angeben, und zu folgenden Resultaten gelangen

$$(H, Cl) = 21984^c + 0{,}94\,t$$
$$(H, Br) = 8345 + 5{,}20\,t$$
$$(H, J) = -6104 + 3{,}60\,t,$$

wenn die Temperatur vom gewöhnlichen Nullpunkte des Thermometers an gerechnet wird.

Wenn die Temperatur aber so hoch steigt, dass sich der Aggregatzustand des Broms und Jods ändert, so wird die Wärmetönung für die beiden letzten Resultate bedeutend grösser. Bei einer Temperatur von 180° sind alle drei Körper gasförmig, und unter solchen Umständen würde die Bildungswärme folgende Werthe erreichen:

$$\left.\begin{array}{ll}(H, Cl) & = 22153^c \\ (H, Br) & = 12413 \\ (H, J) & = -436\end{array}\right\} \text{für gasförmige Bestandtheile bei } 180^0.$$

Man sieht, dass eine negative Wärmetönung bei der Bildung des Jodwasserstoffs noch eintreten, aber bedeutend kleiner sein würde. Bei noch höherer Temperatur würde die Wärmetönung um $0{,}94^c$ für jeden Grad Temperaturerhöhung wachsen, d. h. alle drei Körper würden sich wie der Chlorwasserstoff verhalten.

Nicht ohne Interesse ist es, diese Werthe etwas näher ins Auge zu fassen. Sie drücken die Wärme bei der Bildung der drei Wasserstoffverbindungen unter ganz denselben physikalischen Bedingungen aus, indem alle Körper, sowohl die Bestandtheile als die Verbindungen gasförmig sind. Nun ist der Unterschied zwischen der Bildungswärme zweier Verbindungen

$$\begin{array}{ll}(Cl, H) - (Br, H) & = 9740^c \\ (Br, H) - (J, H) & = 12849.\end{array}$$

Der Unterschied ist bedeutend grösser zwischen Brom und Jod als zwischen Chlor und Brom; da die Unterschiede zwischen den Atomgewichten der Körper 47 und 44,5 betragen, zeigen diese eine weit geringere Verschiedenheit als die Bildungswärmen der Körper, die sich etwa wie 3 zu 4 verhalten. Indessen nähert sich auch das chemische Verhalten des Broms viel mehr demjenigen des Chlors als dem des Jods. —

Die Absorptionswärme der drei Körper bietet eine Erscheinung, deren Erklärung sich nicht leicht finden lässt; denn während Brom- und Jodwasserstoff eine fast gleich grosse Absorptionswärme besitzen, resp. 19936 und 19207^c, beträgt dieselbe für Chlorwasserstoff nur 17314^c oder so um 2260^c geringer als der

Mittelwerth jener. Dass hier kein Irrthum stattfindet, geht schon daraus hervor, dass sowohl Favre und Silbermann, als auch später Herr Berthelot ganz ähnliche Unterschiede zwischen der Absorptionswärme des Chlorwasserstoffs und derjenigen der beiden anderen Körper gefunden haben.

Die Absorptionswärme ist bedeutend höher, als ich sie bei anderen Gasen, wie Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, schwefliger Säure, Ammoniak und unterchloriger Säure, beobachtet habe, für welche Körper sie meinen Untersuchungen zufolge resp. 4750, 5880, 7700, 8440 und 9440^c beträgt, während der geringste Werth, derjenige der Chlorwasserstoffsäure, 17314^c ist. Es deutet diese hohe Absorptionswärme darauf hin, dass sich bei der Absorption dieser Körper eine wahre Affinität zwischen denselben und dem Wasser geltend macht. Diese Annahme stimmt auch mit der Erfahrung überein insofern, als während alle oben genannten Gase vollständig aus ihrer Lösung in Wasser durch Erwärmung entfernt werden können, sich die Wasserstoffverbindungen der drei Halogene nicht durch Erhitzen ihrer wässrigen Lösung von Wasser trennen lassen. Auch zeigt die Wärmetönung der Absorption, die hier bei Gegenwart einer grossen Wassermenge, 4—500 Molecüle, gemessen worden ist, eine sehr beträchtliche Aenderung bei geringer Menge (vergl. einen späteren Abschnitt); auch dieses deutet auf eine Affinitätswirkung zwischen dem Wasser und diesen Körpern. Wir kommen später auf diese Erscheinungen zurück. —

Die Wärmetönung der Bildung der Wasserstoffsäuren in wässriger Lösung ist derjenige Werth, für deren Anwendung sich später am meisten Gelegenheit bieten wird, weil sehr viele thermochemische Untersuchungen auf nassem Wege durchgeführt werden. Für die normalen Zustände der Elemente bei 18—20^0 sind die Werthe

$$(H, Cl, Aq) = 39315^c$$
$$(H, Br, Aq) = 28376$$
$$(H, J, Aq) = 13171.$$

Diese Zahlen bieten einen ähnlichen Anblick wie diejenigen, welche die Bildungswärme der wasserfreien Verbindungen ausdrücken; auch diese Zahlen zeigen den grossen Unterschied

zwischen Chlor, Brom und Jod in Bezug auf ihre Affinität zum Wasserstoff, nur sind hier alle drei Werthe positiv, weil die hohe Absorptionswärme die negative Bildungswärme des wasserfreien Jodwasserstoffs bedeutend überwiegt; bei allen Reactionen auf nassem Wege wird auch Jodwasserstoff ein recht starkes Bestreben zeigen, sich mit Wasserstoff zu verbinden, während der gasförmige Körper eine höchst geringe Beständigkeit besitzt. Die reducirende Wirkung der concentrirten Lösungen von Jodwasserstoff beruht auf der geringen Beständigkeit derselben; die Bildungswärme der Säuren in concentrirten Lösungen ist nämlich stets beträchtlich geringer als diejenige, welche für schwache Lösungen beobachtet wird, und eben deshalb wirken die concentrirten Lösungen der Säuren energischer als die verdünnten, denn sie werden durch geringern Aufwand von Wärme zersetzt. Die concentrirteste Jodwasserstoffsäure zersetzt sich fast ohne Wärmetönung und wirkt demnach fast wie freier Wasserstoff in condensirtem Zustande und zwar wie getrennte Wasserstoffatome; sie ist deshalb ein wichtiges Reductionsmittel für organische Körper.

Das verschiedene Verhalten der wässrigen Lösungen der drei Wasserstoffsäuren dem Sauerstoff oder der atmosphärischer Luft gegenüber erklärt sich aus den mitgetheilten Werthen. Bekanntlich zersetzt sich die Lösung des Jodwasserstoffs vollständig durch Berührung mit der Luft, diejenige des Bromwasserstoffs weniger, während der Sauerstoff auf die Chlorwasserstofflösung keinen Einfluss ausübt. Zu demselben Resultate führt eine Betrachtung der drei thermischen Werthe; der erste überschreitet die Wärmetönung des durch die Oxydation zu bildenden halben Molecüls Wassers, 34180^c; der Wasserstoff zeigt demnach grössere Affinität zum Chlor als zum Sauerstoff. Umgekehrt ist es mit Brom und Jod, und besonders für Jod ist die Affinität zum Wasserstoffe bedeutend geringer als diejenige zum Sauerstoff.

Um einen genaueren Ausdruck für die bei der Wirkung des Sauerstoffs auf die Lösungen der drei Körper auftretenden Affinitäten zu erhalten, muss man erstens die Bildungswärme der drei Lösungen, auf gasförmiges Brom und Jod bezogen, ins

Auge fassen; dieselbe auf eine Temperatur von 18—20° nach den bekannten Principien berechnet, würde folgende Werthe annehmen:

$$\left.\begin{array}{l}(H, Cl, Aq) = 39315^c \\ (H, Br, Aq) = 32197 \\ (H, J, Aq) = 18619\end{array}\right\}$$ gültig für Brom und Jod als gasförmige Körper bei 19°.

Ferner müsste man von der Bildungswärme des halben Molecüls Wassers, 34180°, die Absorptionswärme des Sauerstoffs auf ein halbes Atom berechnet, abziehen, um vergleichbare Werthe zu erzielen, und man sieht alsdann, wie nahe die Bildungswärme des Wassers an diejenige der Bromwasserstofflösung heranrückt, wodurch die sehr geringe Wirkung des Sauerstoffs auf verdünnte Lösungen derselben eine befriedigende Erklärung findet. Wir werden später auf viele derartige Erscheinungen zurückkommen.

Das Verhalten des gasförmigen Chlorwasserstoffs dem Sauerstoff gegenüber ist aber ein anderes; wenn die Körper bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes des Wassers reagiren, wird Chlorwasserstoff vollständig von Sauerstoff zersetzt; die Reaction ist demnach entgegengesetzt derjenigen, welche in wässrigen Lösungen stattfindet. Beide Processe sind aber im Einklang mit den sie begleitenden Wärmetönungen, denn für die Reaction in wässriger Lösung gilt die Formel

$$(H^2, Cl^2, Aq) - (H^2, O, Aq) = 78630^c - 68357^c,$$

dagegen für die Reaction der gasförmigen Körper bei 100° C.

$$(H^2, O) - (H^2, Cl^2) = 58069^c - 44176^c;$$

in beiden Fällen ist die Wärmetönung des Processes positiv. Die letzte Reaction bildet bekanntlich die Grundlage des Deacon'schen Chlorbereitungsprocesses. —

Schliesslich gebe ich noch eine Zusammenstellung der von mir gefundenen Werthe mit den älteren Bestimmungen von Favre, Silbermann und Abria, sowie auch einige spätere von Herrn Berthelot.

	Thomsen	Favre und Silbermann [1])	Favre [2])	Berthelot [3])	Abria
(Cl, H)	22001c	23783c	23783c	—	24010c
(ClH, Aq)	17314	16411	17479	17430c	14310
(Cl, H, Aq)	39315	40194	41262	—	38560
(Br, H)	8440	9320	10593	9500	—
(BrH, Aq)	19936	19084	19084	21150	—
(Br, H, Aq)	28376	28404	29677	—	—
(J, H)	—6036	—3879	—4590	—	—
(JH, Aq)	+19207	+18906	+18902	19570	—
(J, H, Aq)	13171	15004	14312	—	—

Bekanntlich sind die Versuche von Favre und Silbermann, mit Ausnahme derjenigen zur Bestimmung der Reaction (Cl, H), mit dem Quecksilbercalorimeter ausgeführt. Wie die Versuche Abria's ausgeführt sind, ist nicht mitgetheilt.

[1]) Annales de chim. et de phys. (3) XXXIV, p. 357 und (3) XXXVII p. 406. [2]) Compt. rendus LXXIII, p. 974. [3]) Compt. rendus LXIX, p. 626.

B. Wasserstoffverbindungen des Sauerstoffs und des Schwefels.

I.

Wasser.

(Aus Pogg. Annal. 1873 Bd. 148, S. 368—374.)

Die Bildungswärme des Wassers ist eine der Fundamentalgrössen der Thermochemie, denn die Berechnung vieler auf nassem Wege durchgeführten Untersuchungen stützt sich auf die Kenntniss der Wärmetönung bei der Bildung oder Zersetzung des Wassers. Da ferner die Verbrennungswärme des Wasserstoffs verhältnissmässig leicht zu messen ist, so war die Bestimmung dieses Werthes schon oft Gegenstand der Untersuchungen verschiedener Forscher. Obgleich die älteren Untersuchungen von Dulong, Hess, Grassi, Andrews, Favre und Silbermann keine sehr abweichenden Resultate gegeben hatten, schienen mir doch die Abweichungen immer noch zu gross, besonders wegen des grossen Einflusses, welcher eine Ungenauigkeit in diesem Werthe auf sehr viele andere ausüben würde. Ich entschloss mich deshalb, anstatt die älteren Werthe zu benutzen, neue Versuche durchzuführen.

---

1. Methode und Apparate.

Die von mir zur Bestimmung der Bildungswärme des Wassers benutzte Methode unterscheidet sich dadurch von der von den meisten meiner Vorgänger (mit Ausnahme der von Andrews) benutzten, dass ich Sauerstoff in einer Atmosphäre von Wasserstoff verbrannte, jene aber umgekehrt Wasserstoff in Sauerstoff verbrannten. Herr Andrews benutzte die in der neuesten Zeit von Herrn Berthelot wieder aufgenommene Explosionsmethode.

Der benutzte Apparat ist im Wesentlichen derselbe, welcher zur Messung der Bildungswärme des Chlorwasserstoffs gedient hatte (vergl. Seite 13 und Tafel 1). Die etwa ½ Liter fassende Hohlkugel aus Platin, welche den Verbrennungsraum bildete, hatte wie dort 3 unten in dieselbe einmündende dünnwandige Glasröhren, von welcher die eine Wasserstoff, die zweite Sauerstoff zum Verbrennungsraum führten, während die dritte den Ueberschuss der Gase (während der Verbrennung: Wasserstoff) vom Verbrennungsraum ableitete. Die zweite Röhre endete in eine, in dieselbe eingeschmolzene, kurze Platinröhre, welche aus ganz dünnem Platinblech gebildet war; dieselbe diente als Brennöffnung für den Sauerstoff. Die drei Glasröhren waren knieförmig gebogen, und die langen Schenkel der beiden ersten führten oben aus dem Calorimeter hinaus. Die dritte Röhre, welche den Luftüberschuss aus dem Calorimeter entfernte, hatte einen kurzen Schenkel, und an diese war eine aus dünnem Platinblech gefertigte Röhre von etwa 5 Millimeter Durchmesser angelöthet. Der ganze Apparat tauchte in das Wasser des Calorimeters ein. Um die Entzündung des Sauerstoffs einzuleiten, waren 2 ganz dünne Platindrähte, durch die zwei letzten Glasröhren isolirt, in den Verbrennungsraum hineingeführt, und zwar stand der eine mit der metallenen Ausströmungsöffnung für den Sauerstoff in Verbindung, während der zweite Draht nahe derselben Oeffnung endete; ein Ueberschlagen eines Inductionsfunkens zwischen den beiden Drähten musste demnach den ins Calorimeter einströmenden Sauerstoff anzünden.

Der Wasserstoffapparat war der auf Tafel 1 abgebildete (*A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*.). Die Zuströmung des Wasserstoffs konnte

in der Seite 13 beschriebenen Weise geregelt und während des Versuches constant erhalten werden. Der Wasserstoff trat völlig getrocknet in den Verbrennungsraum hinein.

Als Sauerstoffbehälter diente der im ersten Bande Seite 31 beschriebene und auf der dortigen Tafel 1 unter MN abgebildete modificirte Mariotte'sche Apparat, welcher einen völlig constanten und auf verschiedene Geschwindigkeit einzustellenden Gasstrom liefert. Der Sauerstoff wurde ebenfalls getrocknet in den Verbrennungsraum des Calorimeters eingeführt.

Die Quantität des gebildeten Wassers wurde durch Wägen des Platingefässes mit den Leitungsröhren bestimmt, und betrug für die drei Versuchsreihen etwa 18,9 Grm. Eine geringe Menge Wasserdampf wird durch den Wasserstoff aus dem Calorimeter fortgeführt und von einer an dem Ausströmungsrohr des Calorimeters angebrachten Chlorcalciumröhre absorbirt.

Der Gang des Versuches war folgender. Das Platingefäss des Calorimeters wurde gewogen; die Wage marquirt bei 2 Kgrm. Belastung noch deutlich 1 Mgrm. Das Platingefäss verweilte etwa ½ Stunde auf der Wage vor der Notirung des Gewichts, damit die Temperatur sich genau regeln konnte. Alsdann wurde das Gefäss im Calorimeter aufgestellt, die Wassermenge des Calorimeters, welche 2400 Grm. betrug, im calorimetrischen Gefässe abgewogen und dann die einzelnen Theile des ganzen Apparats mit einander verbunden.

Während die elektromagnetische Maschine durch die Mischungsvorrichtung für die Gleichförmigkeit der Temperatur des Calorimeters sorgte, wurde die atmosphärische Luft aus dem Platingefässe durch trockenen Wasserstoff von dem oben besprochenen Apparate entfernt. Die aus dem Calorimeter strömende Luft durchstrich das gewogene Chlorcalciumrohr. Nachdem die atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben war, wurde der Wasserstoffstrom unterbrochen und der Wasserstoff aus dem Chlorcalciumrohr durch trockene atmosphärische Luft vertrieben, dann das Rohr wieder gewogen. Die Zunahme des Gewichts bezeichne ich in der folgenden Tabelle mit a.

Nachdem das Chlorcalciumrohr wieder aufgestellt war, wurde die Temperatur des Calorimeters abgelesen und als t_a notirt; dann für den Sauerstoffstrom geöffnet, dieser durch den Inductions-

funken angezündet, und endlich das Zuströmen von Wasserstoff wieder hergestellt.

Die Verbrennung dauerte nun so lange, bis die Temperatur des Calorimeters ebenso viel diejenige der Luft überstieg, als sie vor dem Versuche niedriger war. Alsdann wurde erst der Sauerstoffstrom und darauf der Wasserstoffstrom unterbrochen und die Temperatur des Calorimeters 8 Min. lang beobachtet. Nach Entfernung des in der Chlorcalciumröhre enthaltenen Wasserstoffs durch trockene atmosphärische Luft wurde dieselbe gewogen. Die Zunahme ist unter *b* notirt und enthält den während des Versuches fortgeführten Wasserdampf.

Nach Beendigung der Thermometerablesungen und Einschaltung des Chlorcalciumrohres wurde der Wasserstoff aus dem Calorimeter durch trockene atmosphärische Luft entfernt und das Chlorcalciumrohr wieder gewogen; die Zunahme ist unter *c* notirt. Die Platinkugel wurde alsdann aus dem Calorimeter entfernt, getrocknet und gewogen; die Zunahme an Gewicht ist in den folgenden Tabellen mit *d* bezeichnet.

---

2. Detail der Verbrennungsversuche.

Erster Versuch. Das Detail eines in der oben beschriebenen Weise durchgeführten Versuches ist folgendes:

No. 732	(H^2, O)
T	17,8°
t_a	16,075
t_2	19,350
t_5	340
t_8	330
t_b	19,357
$t_a - t_b = \delta$	3,282
a	0,020gr
b	0,020
c	0,062
d	2,027

In dieser Tabelle bezeichnen t_2 t_5 t_8 die Temperatur des Calorimeters 2, 5 und 8 Minuten nach Beendigung des Versuches, und t_b die daraus berechnete Temperatur bei derselben. Da der Wasserwerth des ganzen Calorimeters $A = 2460$ Grm. und die Temperaturerhöhung $\delta = 3{,}282^0$ beträgt, so ist die entwickelte Wärme $2460 \times 3{,}282 = 8074^c$. Hierzu addirt sich nun die zur Erwärmung des verdichteten Wassers um dieselbe Temperaturerhöhung verbrauchte Wärme oder $\frac{\delta}{2} . 2{,}0 = 3^c$, und ferner die in dem fortgeführten Wasserdampf enthaltene Wärme, welche bei der Temperatur des Versuches für jedes Gramm Dampf 592^c beträgt oder $b . 592 = 12^c$. Die ganze entwickelte Wärme ist demnach

$$8074^c + 3^c + 12^c = 8089^c.$$

Da nun das Gewicht des gebildeten Wassers $a + b + c + d$ ist oder 2,129 Grm., so wird die Wärme pro Molecül Wasser

$$(H^2, O) = \frac{8089 . 18}{2{,}129} = 68388^c.$$

Zweiter Versuch. Der folgende Versuch ist in der Ausführung von dem eben besprochenen nur dadurch verschieden, dass das Calorimeter nicht nach jeder einzelnen Verbrennung gewogen wurde, sondern nur nach je dreien, wodurch die zu wägende Wassermenge etwa 8 Grm. betrug und deshalb eine grössere Genauigkeit erzielt werden konnte.

Das Chlorcalciumrohr wurde ebenfalls nur für je 3 Versuche 4 Mal gewogen, nämlich vor Anfang der Versuchsreihe, nach der Füllung des Calorimeters mit Wasserstoff, nach Beendigung des dritten Versuches und nach der Verdrängung des Wasserstoffs des Calorimeters durch atmosphärische Luft: die Gewichtszunahmen sind durch a, b und c wie vorher notirt.

Der dreifache Versuch wird demnach folgendermassen ausgeführt. Der erste Versuch wird so lange fortgesetzt, bis die Temperatur des Calorimeters soweit über diejenige der Luft gestiegen ist, dass $\frac{1}{2}(t_a + t_b)$ etwa gleich T ist. Alsdann wird die Verbrennung des Sauerstoffs unterbrochen und der Wasserstoffstrom eingestellt. Das Thermometer wird nun 8 Minuten zur Correction der Endtemperatur des ersten Versuches beobachtet,

alsdann das Wasser des Calorimeters entfernt und dieses mit einer neuen Wassermenge versehen. Nach Ablesung der neuen Anfangstemperatur wird die Verbrennung wieder eingeleitet und der Versuch wie vorher fortgesetzt, bis die Temperatur hinlänglich gestiegen ist, und dann in ähnlicher Weise der dritte Versuch begonnen und zu Ende geführt. Darauf wird das Chlorcalciumrohr nach Entfernung des Wasserstoffs gewogen, wieder mit dem Calorimeter verbunden, der Wasserstoff aus diesem verdrängt und schliesslich das Chlorcalciumrohr und die Platinkugel des Calorimeters gewogen. Eine in dieser Weise durchgeführte Gruppe von Verbrennungen gab folgende Resultate:

No. 733	(H^2, O)		
T	17,9°	18,0°	18,0°
t_a	15,480	16,000	16,600
t_2	20,640	20,200	19,540
t_5	625	190	535
t_8	610	180	528
t_b	20,650	20,207	19,544
δ	5,170	4,207	2,944

$$\Sigma\delta = 12{,}321^0$$
$$a = 0{,}059 \text{ Grm.}$$
$$b = 0{,}066 \text{ „}$$
$$c = 0{,}047 \text{ „}$$
$$d = 7{,}817 \text{ „}$$
$$a + b + c + d = 7{,}989 \text{ „}$$

Da der Wasserwerth des gefüllten, 2400 Grm. Wasser enthaltenden, Calorimeters bei Anfang des ersten Versuches 2460 Grm. beträgt, und da die Summe der Temperaturerhöhungen 12,321° ausmacht, so ist die Wärmeentwicklung $2460 \times 12{,}321 = 30309^c$. Hierzu addirt sich erstens die durch den Wasserdampf fortgeführte Wärme, $b \,.\, 593^c = 39^c$; ferner die zur Erwärmung des gebildeten Wassers verbrauchte Wärme. Die Gase werden bei der Temperatur der Luft ins Calorimeter eingeführt, und so ist für den ersten Versuchstheil der Wärmeverbrauch $\frac{1}{2}\delta \,.\, x$, wenn x das Gewicht

des gebildeten Wassers bezeichnet; für den zweiten addirt sich erstens $\delta . x$ und ferner $\frac{1}{2} \delta . y$, wenn y das Gewicht des in der zweiten Verbrennung gebildeten Wassers bezeichnet u. s. w. Aus der Temperaturerhöhung der einzelnen Versuchstheile lässt sich approximativ das Gewicht des in jedem einzelnen gebildeten Wassers berechnen; für die drei Verbrennungen beträgt dies 3,36, 2,73 und 1,90 Grm. Die ganze Correction wird demnach

$$\begin{aligned} \tfrac{1}{2} . 3{,}36 \; . 5{,}170 &= 8{,}7^c \\ (3{,}36 + \tfrac{1}{2} . 2{,}73) . 4{,}207 &= 17{,}8 \\ (6{,}09 + \tfrac{1}{2} . 1{,}90) . 2{,}944 &= 20{,}7 \\ \text{Summa} &= 47{,}2^c, \end{aligned}$$

und die in allen 3 Verbrennungen entwickelte Wärmemenge ist dann

$$\begin{aligned} \Sigma \delta . 2460 &= 30309^c \\ b . \; 593 &= 39 \\ \text{Correction} &= 47 \\ \text{Summa} &= 30395^c. \end{aligned}$$

Da ferner das Gewicht des gebildeten Wassers 7,989 Grm. beträgt, so wird die Wärmeentwicklung pro Molecül

$$\frac{30395^c . 18 \text{ Grm.}}{7{,}989} = 68467^c = (H^2, O).$$

Dritter Versuch. In ähnlicher Weise ist nun der folgende Versuch angestellt, und die Berechnung desselben wie oben ausgeführt:

No. 734	(H^2, O)		
T	18,7°	18,5°	18,4°
t_a	16,130	16,490	16,280
t_2	21,030	20,730	20,620
t_5	21,012	715	605
t_8	20,995	700	595
t_b	21,041	20,740	20,627
δ	4,911	4,250	4,347

$$\Sigma\delta = 13{,}508^0$$
$$a = 0{,}018 \text{ Grm.}$$
$$b = 0{,}089 \text{ „}$$
$$c = 0{,}059 \text{ „}$$
$$d = 8{,}644 \text{ „}$$
$$a + b + c + d = 8{,}810 \text{ „}$$

Die in den drei Versuchstheilen gebildete Wassermenge x, y und z ist annähernd

$$x = 3{,}17 \text{ Grm.}$$
$$y = 2{,}75$$
$$z = 2{,}81.$$

Die entsprechende Correction wird demnach

$$\tfrac{1}{2} . 3{,}17 \;. 4{,}911^0 = 7{,}7^c$$
$$(3{,}17 + \tfrac{1}{2} . 2{,}75) . 4{,}250 = 19{,}3$$
$$(5{,}92 + \tfrac{1}{2} . 2{,}81) . 4{,}347 = 31{,}8$$
$$\text{Summa } 58{,}8^c.$$

Die Wassermenge des Calorimeters betrug 2400 Grm.; in der Platinkugel waren von Anfang an 4 Grm. Wasser, und der calorimetrische Werth des Calorimeters war wie früher 60 Grm. Im Ganzen entspricht das Calorimeter demnach 2464 Grm. Wasser. Die entwickelte Wärme ist also

$$\Sigma\delta . 2464 = 33284^c$$
$$b . 593 = 53$$
$$\text{Correction} = 59$$
$$\text{Summa } 33396^c.$$

Die Quantität des gebildeten Wassers beträgt (s. oben) 8,810 Grm., und demnach wird die Wärme pro Molecül Wasser

$$\frac{33396^c . 18}{8{,}810} = 68231^c = (H^2, O).$$

3. Bildungswärme des Wassers.

Wir haben nun drei Bestimmungen der Verbrennungswärme des Wasserstoffs, nämlich

68388^c
68467
68231;

die grösste Abweichung zwischen den einzelnen Werthen beträgt nur 236^c oder etwa ⅓ Proc.; der Mittelwerth ist 68362^c. Doch muss man wohl bei der Berechnung desselben die gebildeten Quantitäten Wasser in Betracht nehmen. Die in den drei Versuchsreihen gebildeten Wassermengen und die entsprechenden Wärmemengen sind folgende:

No. 732	2,129	Grm.	Wasser	entspricht	8089^c
733	7,989	„	„	„	30395
734	8,810	„	„	„	33396
Summa	18,928	Grm.	Wasser	entspricht	71880^c

Durch Division der ersten Summe in die zweite und durch Multiplication mit 18 oder dem Molecül des Wassers erhält man

$$(H^2, O) = 68357^c.$$

Dieses Mittel fällt zufällig mit dem erstgenannten Resultat sehr nahe zusammen. In Worten ist das Resultat folgendes:

Wenn Wasserstoff und Sauerstoff, beide in trockenem luftförmigen Zustande, bei einer Temperatur von etwa 18⁰ und unter gewöhnlichem Luftdruck sich zu Wasser von derselben Temperatur verbinden, so entspricht je 18 Grm. oder einem Molecül Wasser eine Wärmeentwicklung von 68357^c.

Setzt man das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16, dasjenige des Wasserstoffs nach Stas gleich 1,0025, so wird das Moleculargewicht des Wassers 18,005 Grm. und die entsprechende Bildungswärme des Wassers 68376^c oder fast identisch mit dem obigem Werthe. Setzt man dagegen das Atomgewicht des Wasserstoffs gleich 1 und dasjenige des Sauerstoffs nach Stas gleich 15,96 Grm., so wird das Moleculargewicht des Wassers 15,96 Grm., und die entsprechende

Bildungswärme 68207c. Es scheint mir deshalb angemessen, stets die Atomgewichtszahlen zu benutzen, welche dem Werthe $O = 16$ entsprechen, weil dann die Abweichungen zwischen den Resultaten, welche einerseits den von Stas angegebenen, andererseits den abgerundeten Atomzahlen entsprechen, verschwindend klein werden (vergl. Seite 15).

Alle diese Zahlen beziehen sich selbstverständlich auf die Verbrennung des Wasserstoffs bei constantem Druck. Vergleichbar mit meiner Messung sind unter den älteren Beobachtungen diejenigen von Dulong, Hess, Grassi, Favre und Silbermann, wogegen der von Andrews gefundene Werth, 67616c, für die Verbrennung bei constantem Volumen gilt. Die Verbrennung unter constantem Druck würde einen um etwa 817c grösseren Werth oder 68433c gegeben haben. Die für die Verbrennung bei constantem Druck gefundenen Werthe sind demnach bei der Versuchstemperatur und für $H_2O = 18$ Grm.

$$(H^2, O) = \begin{cases} 69486^c & \text{Dulong} \\ 69584 & \text{Hess} \\ 69332 & \text{Grassi} \\ 68433 & \text{Andrews} \\ 68924 & \text{Favre und Silbermann} \\ 68357 & \text{Thomsen.} \end{cases}$$

In den letzten Jahren sind neue Versuche von den Herrn Than, Schüller und Wartha ausgeführt worden. Die Wärmeentwicklung wurde mit Hülfe des Eiscalorimeters bestimmt und bezieht sich auf eine andere Einheit als die bisher übliche, nämlich auf die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100°, während die oben besprochenen Zahlen auf die specifische Wärme des Wassers bei etwa 18° C. bezogen sind. So lange das Verhältniss zwischen diesen beiden Einheiten nicht genau festgesetzt ist, giebt eine direkte Vergleichung der neueren Resultate mit den älteren keinen genauen Ausdruck für den Grad der Uebereinstimmung; grosse Abweichungen sind aber jedenfalls nicht vorhanden. Die Werthe beziehen sich auf das Moleculargewicht $H_2O = 17{,}96$, für welches der von mir gefundene Werth 68207c bei 18° C. giebt; auf 0° reducirt, würde derselbe 68346c betragen (siehe unten).

Nach den Untersuchungen von den Hrn. Schüller und Wartha (Wiedemann's Annal. Bd. 2, Seite 381) ist die Bildungswärme des Wassers bei constantem Druck und 0° 68252^c auf die mittlere specifische Wärme des Wassers bezogen. Herr Than giebt nach seinen Versuchen für die Wärmetönung bei constantem Volumen 67644^c (Wiedemann's Annal. Bd. 14, Seite 418), demnach wäre dieselbe bei constantem Druck um 817^c grösser oder 68461^c. Die Uebereinstimmung zwischen den drei Werthen scheint somit sehr befriedigend zu sein, nach denselben wird die Bildungswärme des Wassers bei 0° und constantem Druck und für $H_2O = 15{,}96$ Grm.

$$(H^2, O) = \begin{cases} 68346^c & \text{Thomsen,} \\ 68252 & \text{Schüller und Wartha,} \\ 68461 & \text{Than;} \end{cases}$$

doch ist nicht ausser Acht zu lassen, dass die Calorien an und für sich etwas verschieden sein können, indem der erste Werth sich auf die specifische Wärme des Wassers bei 18° C. bezieht, die beiden letzten dagegen auf die mittlere specifische Wärme zwischen 0° und 100°.

---

4. Einfluss der Temperatur auf die Bildungswärme des Wassers.

Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs ändert sich mit der Temperatur. Wenn q_a, q_b und q_c diejenigen Wärmemengen bezeichnen, welche erforderlich sind um die Temperatur, respective eines Molecüls Wasserstoff, ½ Molecüls Sauerstoff und eines Molecüls Wasser um einen Grad zu erhöhen, so wird die Aenderung in der Verbrennungswärme eines Molecüls Wasserstoff

$$q_a + q_b - q_c$$

und für eine Temperaturänderung von t auf T Grade wird dieselbe, wenn R_T und R_t die Verbrennungswärme bei diesen beiden Temperaturen bezeichnen:

$$R_T - R_t = (T - t)\ (q_a + q_b - q_c)$$

(vergl. Band 1, Seite 65). Diese Formel gilt selbstverständlich nur für den Fall, dass die specifische Wärme sich nicht mit der Temperatur ändert, was annäherungsweise der Fall ist, und dass der physikalische Zustand der Körper derselbe bleibt. Nun ist die Molecularwärme des Wasserstoffs 6,81°, die halbe Molecularwärme des Sauerstoffs 3,49°, und diejenige des Wassers 18°; folglich wird

$$q_a + q_b - q_c = 6{,}81 + 3{,}49 - 18 = -7{,}70^c.$$

Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs wird demnach für jeden Grad Temperaturerhöhung um 7,70° geringer; sie würde deshalb bei Null Grad um 139° höher als 68357° werden d. h. 68496°, und für Temperaturen zwischen 0 und 100° wird sie

$$R_t = 68496^c - 7{,}7^c\,t.$$

Bei der Siedehitze des Wassers würde sie nur 67726° betragen, wenn das Product flüssiges Wasser ist. Wenn aber das Wasser nicht flüssig, sondern als Wasserdampf nach der Verbrennung resultirt, so muss die Verbrennungswärme beim Siedepunkte des Wassers um die latente Wärme des Wasserdampfes geringer werden. Diese beträgt nun nach Regnault's Untersuchungen 536,5 × 18 = 9657°, und wird demnach die Verbrennungswärme des Wasserstoffs bei 100° nur 58069°, wenn das gebildete Wasser als Wasserdampf resultirt.

Bei einer ferneren Temperaturerhöhung über 100° ändert sich die Verbrennungswärme nur wenig, und zwar steigt sie um 1,65° für jeden Grad; $q_a + q_b$ ist nämlich wie oben 10,29°, dagegen wird q_c die Molecularwärme des Wasserdampfes, die nach Regnault 8,64° beträgt, und folglich die Differenz 1,65°. Für Temperaturen über 100° wird die Verbrennungswärme des Wasserstoffs

$$R_t = 58069^c + 1{,}65\ (t - 100).$$

Die Resultate dieser Untersuchung sind somit, dass die Bildungswärme des Wassers bei constantem Druck und Temperaturen zwischen 0° und 100°

$$68496^c - 7{,}7\ t$$

beträgt, wenn das Wasser als tropfbar-flüssiger Körper

auftritt; dass sie ferner für Temperaturen über 100°, wenn dass Wasser als Dampf erscheint,

$$58069^c + 1{,}65\ (t - 100)$$

beträgt. Für die mittlere Temperatur von etwa 18° C. kann die Bildungswärme des Wassers zu 68357° angenommen werden. Diese Zahlen beziehen sich auf die Wärmeeinheit, welche der Temperaturerhöhung eines Gramms Wassers bei 18 Grad um einen Grad entspricht, d. h. auf die specifische Wärme des Wassers bei dieser Temperatur und auf ein Moleculargewicht des Wassers gleich 18 Gramm.

II.

Wasserstoffhyperoxyd.

(Aus Pogg. Annal. 1874. Bd. 151, S. 205 ff.)

1. Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds.

Eine wässrige Lösung von Wasserstoffhyperoxyd lässt sich am leichtesten rein in folgender Weise darstellen. Man reinigt zuerst das Baryumhyperoxyd in bekannter Weise durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und Fällung mit Barytwasser. Das dadurch gebildete krystallinische Baryumhyperoxydhydrat wird, nachdem es auf dem Filter vollständig ausgewaschen worden, nach und nach in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, bis die saure Reaction verschwunden ist. Man hat darauf zu achten, dass kein Ueberschuss von Baryumhyperoxyd zugegen ist, weil alsdann das Wasserstoffhyperoxyd sich leicht zersetzt; man muss deshalb die letzten Portionen Baryumhyperoxyd nur langsam hinzusetzen und stark umrühren, damit sie gleichmässig in der Flüssigkeit vertheilt werden. Der gebildete schwefelsaure Baryt sinkt ziemlich schnell, und die Flüssigkeit lässt sich leicht filtriren. Lässt man einen ganz kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure zugegen sein, was für die meisten Reactionen unschädlich ist, so

kann man das Wasserstoffhyperoxyd in wässriger Lösung lange aufbewahren.

Die Stärke der Lösung lässt sich durch Zinnchlorür oder durch übermangansaures Kali bestimmen. Die Bestimmung mit Zinnchlorür geschieht, indem man das Wasserstoffhyperoxyd mit einem Ueberschuss von Zinnchlorür mischt und den Ueberschuss des letzteren durch übermangansaures Kali bestimmt. Die Analyse mittelst direkter Anwendung von übermangansaurem Kali, welche am schnellsten durchzuführen ist, geschieht, indem man eine titrirte Lösung dieses Salzes zu einer angesäuerten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd hinzusetzt, bis die Lösung des Mangansalzes nicht mehr entfärbt wird; es entweicht für jedes Molecül des Hyperoxyds 1 Molecül Sauerstoff, so dass 5 Molecüle Wasserstoffhyperoxyd einem Doppelmolecül übermangansaures Kali oder $Mn_2 O_8 K_2$ entsprechen.

---

2. Reduction von Wasserstoffhyperoxyd durch Zinnchlorür.

Die calorimetrische Reduction des Wasserstoffhyperoxyds wurde mittelst Zinnchlorür ausgeführt und zwar so, dass ersteres vollständig reducirt wurde, und dass ein kleiner Ueberschuss von Zinnchlorür unzersetzt blieb. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{25}$ Molecül Wasserstoffhyperoxyd auf $\frac{1}{22}$ Molecül Zinnchlorür benutzt; die Concentration dieser Lösungen war

$$A = H_2 O_2 H_2 Cl_2 Aq \quad = 11404 \text{ Grm.}$$
$$B = Sn Cl_4 H_2 Aq \quad = 10261 \text{ „}$$

Der Wasserwerth der Lösung A ist

$$q_a = 11295 \text{ Grm.};$$

derjenige der durch die Mischung der beiden Lösungen nach dem oben angegebenen Verhältnisse entstandenen Flüssigkeit, die $\frac{25}{22}$ Molecüle $Sn Cl_4 H_2 Aq$ auf 1 Molecül $H_2 O_2 Aq$ enthielt, dagegen

$$q_c = 22541 \text{ Grm.}$$

Die Versuche wurden mit dem Mischungscalorimeter (vergl. Band 1, Seite 19) ausgeführt; die Flüssigkeit A war im oberen,

B im unteren Behälter enthalten. In der folgenden Tabelle bezeichnet nun

T die Temperatur der Luft,
t_a „ „ des oberen Behälters,
t_b „ „ des unteren Behälters,
t_c „ „ der entstandenen Mischung,
R das Resultat auf 1 Molecül H_2O_2 berechnet.

In jedem Versuche wird $\frac{1}{25}$ Molecül H_2O_2 reducirt, und der Wasserwerth des calorimetrischen Gefässes ist $p = 8$ Grm. Die Berechnung von R geschieht nach der Formel

$$R = (t_b - t_a)\, q_a + (t_c - t_b)\,(q_c + 25 \,.\, p)$$

mit Benutzung der oben angegebenen Werthe für q_a und q_c.

$(H^2O^2Aq, SnCl^4H^2Aq)$

No.	735	736
T	19,0°	19,0°
t_a	18,755	18,855
t_b	18,000	18,115
t_c	22,282	22,387
R	88849°	88792°

Der Mittelwerth dieser Versuche ist 88820°.

---

3. Die Bildungswärme des Wasserstoffhyperoxyds.

Nach den Versuchen No. 735—736 beträgt die Wärmetönung bei der Oxydation der freie Chlorwasserstoffsäure enthaltenden Lösung des Zinnchlorürs durch Wasserstoffhyperoxyd 88820°. Dieser Werth ist nun der Unterschied zwischen der Oxydationswärme des Zinnchlorürs und der Wärmetönung bei der Bildung des Wasserstoffhyperoxyds in wässriger Lösung durch Oxydation des Wassers. Erstere ist nach den weiter unten folgenden Versuchen 65761°, und setzen wir diesen Werth in die Formel

$$R = 88820 = (SnCl^4H^2Aq, O) - (H^2O, O, Aq),$$

so erhalten wir

$$(H^2O, O, Aq) = -23069^c,$$

d. h. die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd aus Wasser und Sauerstoff würde von einer Wärmeabsorption von 23059^c begleitet sein.

Der von Favre und Silbermann in anderer Art abgeleitete Werth dieser Reaction, 23454^c, stimmt recht gut mit meinem Resultate überein.

Die leichte Zersetzbarkeit und starke oxydirende Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds erklärt sich einfach aus negativen Affinität zwischen Wasser und Sauerstoff, und ebenso die Unmöglichkeit der direkten Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds durch Oxydation des Wassers. Auch die reducirende Wirkung, welche das Wasserstoffhyperoxyd auf verschiedene Oxyde, deren Zersetzung einen Aufwand von Energie erfordert, ausübt, wird durch die bei der gleichzeitigen Zersetzung des ersteren Körpers entbundene Energie verständlich.

Die Wärmetönung bei der Bildung des Wasserstoffhyperoxyds aus seinen Elementen findet man aus der Gleichung

$$(H^2, O^2, Aq) = (H^2, O) + (H^2O, O, Aq);$$

und da die Bildungswärme des Wassers 68357^c beträgt, so wird

$$(H^2, O^2, Aq) = 45298_c.$$

Wenn umgekehrt das Wasserstoffhyperoxyd durch Wasserstoff zu Wasser reducirt wird, so ist die Reaction

$$(H^2O^2Aq, H^2) = 2(H^2, O) - (H^2, O^2, Aq)$$

und man findet dann

$$(H^2O^2Aq, H^2) = 91416^c;$$

diese Wärmeentwicklung ist eine der grössten, welche die Ueberführung eines Atoms Sauerstoff von einem zu einem anderen Molecül begleiten kann.

Die Bildung und Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds ist nach diesen Untersuchungen von folgenden Wärmetönungen begleitet:

$$(H^2, O^2, Aq) = +45298^c$$
$$(H^2O, O, Aq) = -23059$$
$$(H^2O^2Aq, H^2) = +91416.$$

III.

Schwefelwasserstoff.

(Aus Pogg. Annal. 1873, Bd. 148, S. 376 ff.)

---

1. Bildungswärme und Absorptionswärme.

Um die Wärmetönung bei der Bildung des Schwefelwasserstoffs, H_2S, kennen zu lernen, habe ich die Reaction desselben auf eine Lösung von Jod in stark verdünnter Jodwasserstoffsäure untersucht. Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs in Schwefel und wässrige Jodwasserstoffsäure geschieht leicht und ohne Bildung von Nebenproducten. Der Schwefel scheidet sich im gelben elastischen Zustande aus, so dass die Wärmetönung nur für diese Modification des Schwefels gültig ist.

In diesen Versuchen ist ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, weil sonst die bei der Absorption des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Wasser sich entwickelnde Wärme mit in die Berechnung gezogen werden muss. Man kann dieses leicht erreichen, wenn durch ein paar vorläufige Versuche die Temperaturerhöhung des Calorimeters, welche der Ueberführung der ganzen gelösten Jodmenge in Jodwasserstoff entspricht, ermittelt worden ist; alsdann unterbricht man den Schwefelwasserstoffstrom wenn die Temperatur fast um die berechnete Grösse gestiegen ist; eine geringe Menge Jod bleibt dabei zurück, die ebenso wie die in der ursprünglichen Lösung enthaltene Jodmenge bestimmt wird.

Der Gang der Untersuchung war folgender. Jod wurde in wässriger Jodwasserstoffsäure gelöst; die Quantität des gelösten Jods wurde mittelst einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, von welcher 30000 Grm. einem Atom Jod entsprechen, bestimmt; in den Tabellen bezeichnet *a* das für die Analyse benutzte Gewicht der Jodlösung, *b* das zur Entfärbung erforderliche Gewicht der unterschwefligsauren Natronlösung. Das für die calorimetrische Probe bestimmte Gewicht von 1200 Grm. der Jodlösung wurde in dem oft besprochenen als Calorimeter dienenden Platinkolben abgewogen, und nach Ablesung der Temperatur

wurde Schwefelwasserstoff hinzugeleitet; derselbe war mit Wasserdampf bei der Temperatur der Luft gesättigt. Nachdem der Gasstrom unterbrochen worden war, wurde dann die Temperatur abgelesen, die resultirende Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und mittelst unterschwefligsaurem Natron auf Jod bestimmt. Das zur Analyse der entstandenen Lösung benutzte Gewicht ist in den Tabellen mit a' bezeichnet, dasjenige zur Entfärbung nöthige Gewicht der unterschwefligsauren Natronlösung mit b'. Die Anzahl Atome gelösten Jods, welche in den 1200 Grm. der ursprünglichen Lösung enthalten sind, wird dann durch folgende Rechnung gefunden. Vor dem Versuche waren zugegen

$$x_1 = \frac{1200}{30000} \cdot \frac{b}{a},$$

nach dem Versuche aber

$$x_2 = \frac{1200}{30000} \cdot \frac{b'}{a'};$$

im Versuche sind demnach

$$x = x_1 - x_2$$

Atome Jod durch Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoffsäure umgewandelt.

Das Gewicht der durch den Process gebildeten Lösung von Jodwasserstoffsäure, welches ein Atom Jod enthält, ist in den Tabellen mit Q bezeichnet. Die den 1200 Grm. des Calorimeters entsprechende Wassermenge ist demnach

$$A' = \frac{Q - 128}{Q} \cdot 1200,$$

wenn nur das Wasser der Lösung als calorimetrisch wirkend betrachtet wird. Da ferner der calorimetrische Werth des Apparats gleich 16 Grm. ist, so gilt die Temperaturerhöhung für eine Masse von $A' + 16$ Grm. Wasser.

Die Zersetzung eines Molecüls Schwefelwasserstoff entspricht der Bildung von 2 Molecülen Jodwasserstoffsäure; demnach wird das Resultat auf ein Molecül Schwefelwasserstoff berechnet:

$$2(\mathrm{J}, \mathrm{H}, \mathrm{Aq}) - (\mathrm{S}, \mathrm{H}^2) = \frac{2 \cdot \delta (A' + 16)}{x} = R,$$

wo δ die Temperaturerhöhung bezeichnet.

In der folgenden Tabelle haben die benutzten Zeichen folgende Bedeutung:

T die Temperatur der Luft;
t_a und t_b diejenige des Calorimeters bei Anfang und Ende des Versuches;
δ die Temperaturerhöhung;
a das zur Bestimmung des Jodgehaltes benutzte Gewicht der ursprünglichen Lösung in Grammen;
b dasjenige der Lösung des unterschwefligsauren Natrons (30000 Grm. gleich 127 Grm. Jod), welches zur Entfärbung von a nöthig war;
a' und b' dieselben Gewichte für die Lösung nach der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff;
x_1 und x_2 die Anzahl Jodatome, welche vor und nach der Zersetzung im Calorimeter zugegen waren;
x die Anzahl der in Jodwasserstoff übergeführten Jodatome;
Q das Moleculargewicht der entstandenen Jodwasserstofflösung;
A' der Wasserwerth derselben, und
R die auf 1 Molecül des in Jodwasserstoff übergeführten Jod berechnete Wärmetönung.

$(n\,\mathrm{J\,H\,Aq\,J^m}, \mathrm{H^2S})$

No.	737	738	739	740	741	742
T	20,3°	20,3°	19,4°	19,4°	22,0°	22,9°
t_a	19,795	19,613	18,817	18,850	21,550	21,575
t_b	20,853	20,583	20,250	20,242	22,350	22,347
δ	1,058	0,970	1,433	1,392	0,800	0,722
a	20,02gr	20,02gr	20,85gr	20,85gr	19,61gr	19,61gr
b	56,30	56,30	82,00	82,00	42,99	42,99
a'	. [1]	52,55	50,11	49,95	50,00	50,00
b'	. [1]	12,65	4,85	11,88	1,50	3,75
x_1	0,1125	0,1125	0,1573	0,1573	0,0877	0,0877
x_2	0,0000	0,0096	0,0039	0,0095	0,0012	0,0030
x	0,1125	0,1029	0,1534	0,1478	0,0865	0,0847
Q	3243	3243	2264	2264	6644	6644gr
A'	1153	1153	1133	1133	1177	1177
R	21988c	22039c	21492c	21644c	22067c	21748c

[1]) Im Versuche No. 737 war die Lösung vollständig zersetzt, so dass kein Jod mehr in der Lösung, deshalb wird auch $x_1 = x$.

Das Mittel aus den angeführten 6 Versuchen, ist 21830ᶜ; die Zersetzung von einem Molecül Schwefelwasserstoff durch in Jodwasserstoff gelöstes Jod entwickelt demnach 21830ᶜ.

Durch einen besonderen Versuch habe ich mich überzeugt, dass ein Wärmephänomen bei der Lösung von Jod in stark verdünnter Jodwasserstoffsäure kaum zu beobachten ist, so dass der Reaction von freiem Jod, Wasser und gasförmigem Schwefelwasserstoff dieselbe Wärme entsprechen würde. Eine kleine Berichtigung ist doch hier zu machen; denn der Schwefelwasserstoff war mit Wasserdampf bei der Temperatur der Luft gesättigt. Die latente Wärme dieser Dämpfe addirt sich zur Reactionswärme und muss deshalb von *R* abgezogen werden; der Werth derselben ist für 1 Molecül Schwefelwasserstoff 230ᶜ, und folglich wird

$$(J^2, Aq, SH^2) = 21600^c.$$

Nun kann aber die Reaction durch die folgende Formel ausgedrückt werden:

$$(J^2, Aq, SH^2) = 2(J, H, Aq) - (S, H^2) = 21600^c,$$

und da nach meinen oben besprochenen Versuchen

$$2(J, H, Aq) = 26342^c$$

ist, so erhält man für Schwefelwasserstoff

$$*(S, H^2) = 4740^c,$$

d. h. wenn Schwefel und Wasserstoff sich zu gasförmigem Schwefelwasserstoff verbinden, findet eine Wärmeentwicklung von 4740ᶜ statt. Diese Zahl gilt eigentlich für den Zustand des Schwefels, in welchem dieser sich aus der Lösung niederschlägt, nämlich den gelben weichen Zustand. Den abnormen Zustand bezeichne ich durch den Stern vorn an der Klammer.

Nach den Verbrennungsversuchen, welche Favre und Silbermann mit krystallisirtem und mit weichem Schwefel angestellt haben, sollte dem Uebergang des weichen Schwefels in krystallinischen eine Wärmeentwicklung von etwa 1250ᶜ pro 32 Grm. oder 1 Atom Schwefel entsprechen. Wenn diese Zahl richtig wäre,

so müsste krystallinischer Schwefel mit Wasserstoff eine um diese Grösse kleinere Verbindungswärme geben.

Der Bestimmung von Favre und Silbermann zufolge müsste die Affinität zwischen Schwefel und Wasserstoff 5488^c betragen; aber da diese Zahl aus der Zersetzung von schwefliger Säure durch Schwefelwasserstoff, wobei sich andere Producte bilden, abgeleitet ist, so kann sie nicht genau sein.

Eine spätere Bestimmung von Herrn Hautefeuille (Compt. rend. LXVIII, p. 1554) beruht auf der entgegengesetzten Reaction von der von mir untersuchten, nämlich der Zersetzung von gasförmigem Jodwasserstoff durch Schwefel, wobei sich Schwefelwasserstoff und Jod bilden; diese Untersuchung giebt den Werth 4820^c für das Molecül des Schwefelwasserstoffs an. Die Uebereinstimmung dieser Zahl mit der von mir bestimmten 4740^c ist aber ganz zufällig: denn erstens gilt jene Zahl für octaëdrischen Schwefel, und zweitens ist für die Berechnung die ältere von F. und S. bestimmte Zahl für die Affinität des Jods zum Wasserstoff benutzt. Herr Hautefeuille findet

$$(H^2, S) - 2(H, J) = 13680^c.$$

Nach meinen Versuchen sollte dieser Reaction folgende Wärmeentwicklung entsprechen

$$4740^c + 12072^c = 16812^c,$$

oder für octaëdrischen Schwefel berechnet

$$3490^c + 12072^c = 15562^c;$$

da aber der Versuch des Herrn Hautefeuille mit dem Quecksilbercalorimeter ausgeführt worden ist, so kann die Differenz nicht befremden. Nach meiner Zahl für den Jodwasserstoff berechnet, giebt die Bestimmung des Herrn Hautefeuille für Schwefelwasserstoff nur 1608^c anstatt der berechneten Zahl 3490^c.

Die Versuche zur Messung der Wärmetönung bei der Absorption von Schwefelwasserstoff durch Wasser habe ich schon früher (vergl. Band I, Seite 267) mitgetheilt. Die Wärmetönung beträgt für 1 Molecül Schwefelwasserstoff 4754^c, wenn dieser bei der Temperatur der Versuche, 17,9^c, mit Wasserdampf gesättigt ist. Wird von dieser Grösse die latente Wärme des Wasserdampfes bei dieser Temperatur oder 194^c abgezogen, so findet

man für die Absorption von trockenem Schwefelwasserstoff die Wärmetönung

$$(H^2S, Aq) = 4560^c.$$

Die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs in wässriger Lösung ist

$$(H^2, S) + (H^2S, Aq) = (H^2, S, Aq);$$

mit Benutzung der beiden gefundenen Werthe wird dieselbe

$$(H^2, S, Aq) = 9300^c.$$

---

2. Theoretische Betrachtungen über das Verhalten des Schwefelwasserstoffs.

Die geringe Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs, 4740^c für ein Molecül, ist ein Zeichen der geringen Affinität zwischen den Bestandtheilen desselben. Zwar würde die Bildungswärme grösser ausfallen, wenn sie für gasförmigen anstatt für festen Schwefel berechnet würde, denn die Schmelzwärme und die latente Wärme des Schwefeldampfes betragen etwa 2600^c, und beim Siedepunkte des Schwefels würde die Bildungswärme der Verbindung etwa 6925^c sein; aber eine direkte Vereinigung von Schwefel und Wasserstoff wird sich doch schwer bewerkstelligen lassen, und es bedarf wohl noch einer Bestätigung, ob die Verbindung sich durch die Reaction von Wasserstoff auf Schwefeldampf bildet; in theoretischer Beziehung stellt die Reaction sich als wahrscheinlich dar, weil dieselbe von einer Wärmeentwicklung begleitet sein würde, aber wegen der geringen Grösse derselben wird sie jedenfalls nur langsam stattfinden, zumal da die geringe Affinität leicht durch eine starke Temperaturerhöhung vernichtet wird.

Der Schwefelwasserstoff löst sich nur langsam in Wasser, was ebenfalls durch die geringe Absorptionswärme, 4560^c für ein Molecül, angedeutet wird. Eine Verbindung mit dem Wasser scheint nicht stattzufinden, denn die Lösung verliert schon im luftleeren Raume oder in einer Atmosphäre von Stickstoff ihren

geringen Gehalt an Schwefelwasserstoff. Ganz anders verhalten sich, wie bekannt, die eine sehr hohe Absorptionswärme, 18000 bis 20000^c, besitzenden Haloidwasserstoffverbindungen; diese werden selbst durch Erhitzen ihrer Lösungen nie völlig vom Wasser getrennt.

Die geringe Affinität des Schwefels zum Wasserstoff, sowohl in der gasförmigen Verbindung als in der Lösung derselben, ist die Ursache der leichten Zersetzbarkeit dieses Körpers. Sauerstoff, Chlor und Brom zersetzen leicht die Verbindung sowohl im gasförmigen als im gelösten Zustande; dagegen ist das Verhalten des Jods Schwefelwasserstoff gegenüber verschieden, je nachdem beide als gasförmige Körper oder in wässriger Lösung auf einander reagiren.

Bei gasförmigem Jodwasserstoff ist die Affinität negativ, denn es ist

$$(H^2, J^2) = -12072^c;$$

bei gasförmigem Schwefelwasserstoff dagegen positiv und zwar

$$(H^2, S) = 4740^c.$$

Im Einklang mit diesem ungleichen Verhalten zersetzt auch der Schwefel den gasförmigen Jodwasserstoff unter Bildung von Schwefelwasserstoff mit einer Wärmeentwicklung von 16812^c, denn es ist

$$(H^2, S) - (H^2, J^2) = 16812^c.$$

Bei Gegenwart von Wasser ändert sich das Verhalten gänzlich; denn die Absorptionswärme des Jodwasserstoffs,

$$2(HJ, Aq) = 38414^c,$$

ist beträchtlich höher als diejenige des Schwefelwasserstoffs,

$$(H^2S, Aq) = 4560^c;$$

so dass die Wärmetönung der Bildung des Jodwasserstoffs in wässriger Lösung diejenige des Schwefelwasserstoffs weit übersteigt; und in Uebereinstimmung damit wird auch die wässrige Lösung des Schwefelwasserstoffs leicht und vollständig von Jod zersetzt, und zwar unter einer Wärmeentwicklung von 17142^c, denn es ist

$$(H^2, J^2, Aq) = 26342^c$$
$$(H^2, S, Aq) = 9200$$

und folglich

$$(H^2, J^2, Aq) - (H^2, S, Aq) = 17142^c.$$

Die Zersetzung der wässrigen Lösung des Schwefelwasserstoffs durch Jod ist demnach von einer Wärmeentwicklung (17142^c) begleitet, die fast derjenigen gleich ist, welche bei der umgekehrten Zersetzung des gasförmigen Jodwasserstoffs durch Schwefelwasserstoff (16812^c) stattfindet.

C. Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs.

I.

Ammoniak.

1. Verbrennungswärme des Ammoniaks.

(Aus Journ. f. prakt. Chemie 1880. [2]. Bd. 21, Seite 469 ff.)

Als ich vor 12 Jahren die Bildungswärme des Ammoniaks zu bestimmen versuchte, wählte ich den schon von Favre und Silbermann eingeschlagenen Weg, dieselbe aus der Wärmetönung bei der Zersetzung von Ammoniak durch Chlor abzuleiten (vergl. Annal. d. Phys. und Chemie 1872, Bd. 148, Seite 380). Spätere Untersuchungen von Herrn Berthelot (Comptes rendus 89, p. 877) zeigten aber, dass der Process bei der Einwirkung von Chlor auf Ammoniak nicht so einfacher Art ist, wie man ihn damals auffasste, und dass demnach die Wärmetönung des Processes nicht der Zersetzung von Ammoniak durch Chlor in Stickstoff und Chlorammonium entspricht. Herr Berthelot leitete deshalb die Bildungswärme des Ammoniaks aus der Verbrennungswärme ab und erhielt dadurch einen von dem aus den älteren Versuchen folgenden beträchtlich abweichenden Werth. Da die Bildungswärme des Ammoniaks eine der Fundamentalgrössen der Thermochemie ist, so muss dieselbe möglichst genau bestimmt werden, und ich wiederholte deshalb die besprochenen Verbrennungsversuche, und zwar in beträchtlich grösserem Maassstabe, um über diesen Punkt entscheiden zu können.

Die Verbrennung wurde in dem für die Versuche No. 811 ff. benutzten und dort abgebildeten und beschriebenen Apparate vollzogen. Zwei enge, dünnwandige, mit Platinspitzen versehene Glasröhren dienten als Leitungsröhren für die beiden Gase, Ammoniak und Sauerstoff, welche in den Verbrennungsraum mit geregelter Geschwindigkeit hineingeführt wurden. Die beiden Glasröhren waren U-förmig gebogen, und der längere Schenkel derselben erhob sich über die Flüssigkeit des Gefässes *AA*, welches in diesen Versuchen unten geschlossen war. Die Gase wurden getrocknet, getrennt in den Verbrennungsraum eingeführt und durch einen Inductionsfunken angezündet; das gebildete Wasser verdichtete sich im Behälter *d*, der ausgeschiedene Stickstoff und der überschüssige Sauerstoff passirten die spiralförmige Röhre und eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre. Das Gewicht des verbrannten Ammoniaks wurde durch Wägen des ganzen Platinapparates vor und nach den Versuchen bestimmt, wobei die Bildung einer geringen Menge Salpetersäure berücksichtigt wurde. Die gebildete Flüssigkeit wurde untersucht; sie enthielt (siehe unten) eine bestimmte Menge Salpetersäure, welche 2 bis 9 Tausendstel des verbrannten Ammoniaks entsprach, eine nicht zu bestimmende Spur von salpetriger Säure und einige Milligramm Ammoniak; nur in der einen Versuchsreihe betrug die Ammoniakmenge etwa ½ Proc. der verbrannten Quantität, weil der Inductionsfunken ein paar Secunden zu spät kam. In den unten folgenden 3 Versuchsreihen, die 8 Verbrennungsversuche umfassen, wurden im Ganzen 34,35 Grm. Wasser gebildet, d. h. etwa 28 Liter Ammoniakgas verbrannt. Die Versuche wurden ganz in derselben Weise wie die Versuche No. 732—734 (vergl. Seite 47) mit Wasserstoff und Sauerstoff ausgeführt, und habe ich l. c. auch die Methode zur Berechnung der Resultate entwickelt.

Das Calorimeter war in allen Versuchen mit 2800 Grm. Wasser gefüllt, und der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters betrug 2853 Grm. In den folgenden Tabellen bezeichnen:

- T, t_1, t_2, wie früher, die Temperatur der Luft und diejenige des Calorimeters beim Anfang und Schluss des Versuches;
- d die Gewichtszunahme des Platinapparates durch die gebildeten Producte;
- b diejenige des Chlorcalciumrohres;

e und *f* das Gewicht der im gebildeten Wasser enthaltenen Menge Salpetersäureanhydrid und Ammoniak.

Die Grössen *d*, *b*, *e* und *f* wurden für je 2 oder 3 Verbrennungsversuche gemeinschaftlich bestimmt (vergl. l. c.).

No.	T	t_1	t_2	d	b	
743	19,2	16,500	22,049	13,256gr	0,288gr	$e = 0,156^{gr}$
744	19,0	16,712	21,507			$f = 0,005$
745	19,3	16,720	22,008			
746	19,0	16,120	22,094	12,164	0,221	$e = 0,064$
747	19,0	16,685	21,637			$f = 0,066$
748	19,0	17,262	20,770			
749	19,1	16,420	21,712	8,597	0,171	$e = 0,057$
750	19,1	16,700	21,585			$f = 0,002$

Die Berechnung der Versuche ist in der folgenden Tabelle gegeben; die scheinbare Wärmetönung eines jeden Versuches ist $2853\ (t_2 - t_1)$; diejenige jeder Gruppe $\Sigma . 2853\ (t_2 - t_1)$; dieser Werth verlangt 4 Ergänzungen, nämlich *m* für die Erwärmung des gebildeten Wassers (vergl. l. c.); $593 . b$ für die latente Wärme des an das Chlorcalciumrohr abgegebenen Wasserdampfes; ferner $-n$ für die Bildung der geringen Menge Salpetersäure (*e*), und $-o$ für die Absorption der geringen Menge Ammoniak (*f*). Das Gewicht des gebildeten Wassers wird dann $d + b - e - f$, und die Wärmetönung auf 1 Molecül NH^3 berechnet, wird für jede Versuchsgruppe:

$$R = 27 . \frac{\Sigma . 2853\ (t_2 - t_1) + m + 593\ b - n - o}{d + b - e - f},$$

indem 1 Molecül NH^3 durch Verbrennung 27 Grm. Wasser giebt.

	No. 743—745	No. 746—748	No. 749—750
$\Sigma 2853 (t_2 - t_1)$	44599°	41180°	29035°
m	102	87	44
$593 . b$	171	131	101
$-n$	—42	—17	—15
$-o$	— 7	—51	— 3
Summa	44823°	41330°	29162°
$d + b - e - f$	13,383gr	12,255gr	8,709gr
R	90430°	91057°	90408°

Die 3 Versuchsreihen gaben demnach folgende Resultate:

Gebildete Wassermenge.	Entbundene Wärmemenge.	Verbrennungswärme für 1 Mol. NH^3.
13,383gr	44823°	90430°
12,255	41330	91057
8,709	29162	90408
34,347gr	115315°	90648°

Die Verbrennungswärme des Ammoniaks ist demnach 90648°. Herr Berthelot hatte (Compt. rendus 89 p. 877) einen etwas höheren Werth, nämlich 91300° gefunden, die Differenz beträgt jedoch nur 7 Promille; in seinen 5 Versuchen wurden im Ganzen nur 4,83 Grm. Wasser, in meinen Versuchen dagegen 34,347 Grm. Wasser gebildet.

Da die Bildungswärme des Wassers nach meinen Versuchen 68357° beträgt, so wird die Bildungswärme des Ammoniaks:

$$(N, H^3) = \tfrac{3}{2} . 68357^c - 90648^c = 11887^c.$$

Bei der Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff findet eine Contraction statt, indem 3 Molecüle Wasserstoff und 1 Molecül Stickstoff 2 Molecüle Ammoniak geben. Bei unverändertem Volumen würde die Bildungswärme für 1 Molecül NH_3 um 580° geringer werden (siehe unten). Ferner ändert

sich die Wärmetönung mit der Temperatur (vergl. Band I, Seite 59) und zwar für 1 Molecül Ammoniak um

$$10{,}2^c + 3{,}4^c - 8{,}6^c = 5{,}0^c.$$

Die Bildungswärme des Ammoniaks wird demnach

$(N, H^3) = 11887^c$ bei 18^0 und constantem Druck,
$[N, H^3] = 11307^c$ bei 18^0 und constantem Volumen,[1]
$(N, H^3) = 11797^c + 5{,}0\,t$ für constanten Druck.

---

2. Absorptionswärme des Ammoniaks.

(Aus Pogg. Annal. 1872, Bd. 148, Seite 381.)

Die Absorptionswärme des Ammoniaks wurde wie diejenige des Chlorwasserstoffs gemessen. Das Calorimeter fasste 900 Grm. Wasser und hatte einen Wasserwerth von 9,7 Grm. Das Ammoniakgas wurde getrocknet zum Calorimeter geführt. Das Gewicht des absorbirten Ammoniaks wurde durch Titrirung mit einer Salpetersäurelösung, deren Moleculargewicht B = 1871,8 Grm. war, bestimmt. Wenn a Grm. des gebildeten Ammoniakwassers b Grm. der Säure sättigen, so wird das Gewicht des im Calorimeter gelösten Ammoniaks der folgenden Formel entsprechen:

$$x = \frac{b \,.\, 900 \,.\, NH^3}{Ba - b \,.\, NH^3};$$

die einem Molecül Ammoniak entsprechende Wärmeentwicklung wird dann, wenn δ die Temperaturerhöhung ist,

$$R = \delta \,.\, \frac{900 + 9{,}7}{900}\left(\frac{B \,.\, a}{b} - NH^3\right)$$

ganz analog der für den Chlorwasserstoff angeführten Formel. Das Detail der Versuche enthält die folgende Tabelle.

---

[1]) Die geänderte Form der Klammer ist eine Andeutung der geänderten physikalischen Bedingungen.

(NH^3, Aq)

No.	751	752	753
T	18,9°	19,3°	19,4°
t_a	17,912	18,025	17,690
t_b	19,950	20,660	21,300
δ	2,038	2,635	3,610
a	67,03gr	51,62gr	25,11gr
b	30,48	30,34	20,21
x	3,733	4,831	6,627
R	8444c	8436c	8425c

Das Mittel aus diesen drei Versuchen, in welchen im Ganzen 15,19 Grm. Ammoniak gelöst wurden, ist demnach

$$(NH^3, Aq) = 8435^c$$

d. h. wenn Ammoniakgas von einer grossen Wassermenge gelöst wird, so beträgt die Wärmeentwicklung pro Molecül Ammoniak 8435c.

Da die Bildungswärme des Ammoniaks in wässriger Lösung durch die Formel

$$(N, H^3, Aq) = (N, H^3) + (NH^3, Aq)$$

ausgedrückt ist, so werden die 3 Hauptwerthe:

(N, H^3) = 11887c Bildungswärme des Gases,
(NH^3, Aq) = 8435c Absorptionswärme desselben,
(N, H^3, Aq) = 20322c Bildungswärme in wässriger Lösung.

---

3. Verbindungen des Ammoniaks mit Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelwasserstoff.

Ammoniak verbindet sich bekanntlich direkt mit den Wasserstoffsäuren bei gewöhnlicher Temperatur, sowohl im gasförmigen Zustande als in wässriger Lösung. Die Wärmetönung der letzten Reaction haben wir schon früher untersucht, sie beträgt für Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure 12270c, für die Schwefelwasserstoffsäure dagegen 6196c (vergl. Band 1, Seite 316 und 264).

Die Wärmetönung bei der Reaction der Körper im gasförmigen Zustande lässt sich nun leicht aus diesen Werthen berechnen, wenn wir einerseits die Absorptionswärme der Gase, andererseits die Präcipitationswärme der gebildeten Verbindungen in Rechnung ziehen.

Die Wärmetönung wird nämlich dieselbe, mögen wir die fraglichen Verbindungen direkt oder indirekt darstellen. Wenn z. B. die gasförmigen Körper erst in Wasser gelöst werden, dann auf einander reagiren und die entstandene Verbindung zuletzt vom Wasser getrennt wird, so ist die Summe der Wärmetönungen dieser drei Processe gleich derjenigen der direkten Vereinigung der Gase, weil der Zustand der Körper beim Beginn und Schluss der beiden Processe derselbe ist. Die gesuchte Wärmetönung der direkten Verbindung des Ammoniaks mit den Wasserstoffverbindungen der Halogene wird demnach gleich der Summe der Absorptionswärme der Gase, der Neutralisationswärme der wässrigen Lösung und der Präcipitationswärme; die letztere ist aber der Lösungswärme der Verbindung numerisch gleich, mit entgegengesetztem Vorzeichen. In Formeln ausgedrückt, wird die Wärmetönung z. B. für Chlorwasserstoffsäure:

$$(NH^3, HCl) = \begin{cases} (NH^3, Aq) + (HCl, Aq) + (NH^3Aq, HClAq) \\ -(NH^4Cl, Aq). \end{cases}$$

Die folgende tabellarische Berechnung enthält die einzelnen Werthe und die Resultate:

$Q = HCl$		HBr	HJ	H^2S
(NH^3, Aq)	8435^c	8435^c	8435^c	8435^c
(Q, Aq)	17314	19936	19207	4560
(NH^3Aq, QAq)	12270	12270	12270	6196
(NH^3Q, Aq)	3880	4380	3550	3250
(NH^3, Q)	41899^c	45021^c	43462^c	22441^c

Die Lösungswärme der drei ersten Verbindungen folgt aus meinen in einem späteren Abschnitte mitzutheilenden Beobachtungen; diejenige des Ammoniaksulfhydrats habe ich den Untersuchungen von Herrn Berthelot entlehnt.

Die **Reactionswärme der gasförmigen Körper** ist demnach:

$$\left.\begin{array}{ll}(NH^3, HCl) & = 41899^c \\ (NH^3, HBr) & = 45021 \\ (NH^3, HJ) & = 43462 \\ (NH^3, H^2S) & = 22441\end{array}\right\} \ldots\ldots\ldots (a)$$

Die drei ersten Werthe liegen sehr nahe an einander, und möglicherweise würde, wenn die latente Verdampfungswärme dieser 3 Körper bekannt wäre und von den gefundenen Werthen abgezogen würde, die **Reactionswärme bei gasförmigem Product sich als gleich gross herausstellen**, ebenso wie es für die wässrigen Lösungen ist. Dagegen hat die Reaction des Schwefelwasserstoffs auf Ammoniak eine beträchtlich geringere Wärmetönung, etwa nur die Hälfte derjenigen der Haloidwasserstoffe.

Die in diesen Reactionen auftretenden Wärmetönungen sind alle sehr beträchtlich und übersteigen sogar die Bildungswärme der reagirenden Körper. Nach den mitgetheilten Specialwerthen ist die Summe der Bildungswärme des Ammoniaks und der Wasserstoffsäuren:

$$\left.\begin{array}{ll}(N, H^3) + (H, Cl) & = 33888^c \\ (N, H^3) + (H, Br) & = 20327 \\ (N, H^3) + (H, J) & = \ \ 5851 \\ (N, H^3) + (H^2, S) & = 16627\end{array}\right\} \ldots\ldots (b)$$

Den geringsten Unterschied zwischen den Werthen der Gruppen (a) und (b) bietet Schwefelwasserstoff (5814^c), den grössten der Jodwasserstoff (37611^c). Die Wärmeentwicklung der Reaction von 1 Molecül NH_3 auf 1 Molecül HCl, HBr oder HJ ist fast ebenso gross wie diejenige der Reaction von 1 Molecül Chlor auf 1 Molecül Wasserstoff

$$(H^2, Cl^2) = 44002^c.$$

Aus den mitgetheilten Werthen lässt sich auch die **Wärmetönung der Bildung des Chlor-, Brom- und Jodammoniums und des Ammoniumsulfhydrats aus den Elementen** berechnen, denn sie wird einfach die Summe der in den beiden Gruppen (a) und (b) enthaltenen correspondirenden Grössen

sein. So wird z. B. die Wärmetönung bei der Bildung des Chlorammoniums aus seinen Elementen

$$(N, H^4, Cl) = \begin{cases} (N, H^3) + (H, Cl) \\ (N H^3, Aq) + (H Cl, Aq) \\ (N H^3 Aq, H Cl Aq) - (N H^4 Cl, Aq). \end{cases}$$

Die Benutzung der obenstehenden Grössen führt zu folgenden Wärmetönungen:

$$(N, H^4, Cl) = 75787^c$$
$$(N, H^4, Br) = 65348$$
$$(N, H^4, J) = 49313$$
$$(N, H^5, S) = 39068.$$

Die Wärmetönung bei der Bildung der Ammoniumverbindungen aus ihren Elementen ist demnach eine sehr beträchtliche, am grössten für die Chlorverbindung, am kleinsten für diejenige des Schwefels. Die drei ersten Werthe laufen fast parallel denjenigen, welche der Bildungswärme der Haloidwasserstoffsäuren in wässriger Lösung entsprechen, denn es ist

$$(N, H^4, Cl) - (H, Cl, Aq) = 36472^c$$
$$(N, H^4, Br) - (H, Br, Aq) = 36972$$
$$(N, H^4, J) - (H, J, Aq) = 36142.$$

Diese Werthe sind ebenfalls die Summe von drei Wärmetönungen, z. B.

$$(N, H^3, Aq) + (N H^3 Aq, H Cl Aq) - (N H^4 Cl, Aq);$$

da das erste Glied constant ist und das zweite seinen Werth nicht mit den Säuren ändert, so haben die beobachteten Unterschiede allein in der ungleichen Lösungswärme ihren Ursprung. Von diesen geringen Unterschieden abgesehen, haben dann die drei Halogene ihre ungleich grosse Energie schon bei der Bildung der wässrigen Wasserstoffsäuren ausgeglichen, und die gleichgrosse Neutralisationswärme der drei Säuren ist das Kennzeichen für die Gleichartigkeit derselben.

II.

Hydroxylamin.

1. Zersetzungsmethode.

Als Material für die Untersuchung diente chlorwasserstoffsaures Hydroxylamin $NH_3O.HCl$, welches in gewöhnlicher Art durch Reduction von Aethylnitrat durch Zinn und Chlorwasserstoffsäure dargestellt war. Das Salz war möglichst frei von Salmiak; eine Spur desselben wurde durch Bestimmung des Chlorgehaltes des Salzes quantitativ gemessen und bei der späteren Abwägung des Körpers berücksichtigt.

Für die calorimetrische Untersuchung dieses Körpers wählte ich die Zersetzung desselben durch oxydirende Mittel. Nachdem ich das Verhalten des Kupferchlorids, des Quecksilberchlorids, des Silberoxyduls und des unterbromigsauren Natrons einer vorläufigen Untersuchung unterworfen hatte, um von diesen Processen den geeignetsten wählen zu können, entschied ich mich für die Benutzung des Silberoxyduls als Oxydationsmittel, weil diese Reaction schnell verläuft und constante Resultate giebt.

Das chlorwasserstoffsaure Hydroxylamin eignet sich nur schlecht für die Reaction auf Silberoxydul, weil die Bildung von Chlorsilber die Reaction ungenau macht, und so wurde das Salz durch Zersetzung mit Silbernitrat in salpetersaures Salz übergeführt. Die Zersetzung wurde im Calorimeter ausgeführt, wodurch dann die Neutralisationswärme des Hydroxylamins für Salpetersäure sich bestimmen liess. Die gewonnene Lösung des salpetersauren Salzes wurde nun mit einer Lösung von Silbernitrat von bekanntem Gehalt in verschiedenen Verhältnissen gemischt, um dasjenige Verhältniss zu finden, welches der gegenseitigen Zersetzung entspricht. Die gemischten Lösungen der salpetersauren Salze wurden dann in eine verdünnte Ammoniaklösung gegossen; die Reaction tritt sogleich ein und ist in einigen Secunden beendet; unter starker Gasentwicklung wird Silber metallisch niedergeschlagen. Diese

Untersuchung zeigte nun, dass zwei Molecüle Hydroxylamin genau drei Molecüle Silbernitrat zersetzen; wenn die Quantität der Silberlösung um ein Geringes vermehrt oder vermindert wurde, so zeigte sich nach der Reaction im Filtrat ein Rest des im Ueberschuss benutzten Körpers.

Die Concentration der benutzten Lösung war etwa 1000 Molecüle Wasser auf 1 Molecül $NH_3O . NO_3H + \frac{3}{2} AgNO_3$, und für jedes Molecül Hydroxylamin wurden 3 Molecüle Ammoniak in etwa derselben Wassermenge, wie die der ersten Lösung, genommen; die Flüssigkeit enthielt also nach der Reaction $\frac{1}{2}$ Molecül Ammoniak ungebunden.

Um die Art der Zersetzung zu untersuchen, wurde die Quantität der sich entwickelnden Gase gemessen und zwar durch Benutzung der Flüssigkeiten in derselben Concentration, welche später für die calorimetrische Untersuchung angewandt werden sollte. Die Gase wurden über Quecksilber aufgefangen, und auf 0^0 im trocknem Zustande berechnet war das Volumen derselben auf 1 Molecül NH_3O nach mehreren Messungen 11030 Cubikcentimeter. Das Gasvolumen entspricht bis auf ein Procent demjenigen eines Atoms Stickstoff, 11170^c, und es konnte demnach als sicher angenommen werden, dass die ganze Stickstoffmenge des Hydroxylamins sich gasförmig entwickelt. Um die Gasmenge völlig aus der Flüssigkeit zu entfernen, musste dieselbe zum Sieden erwärmt werden, und ich bestimmte durch Theilung des entwickelten Gasquantums diejenige Menge, welche sich ohne Erwärmung der Flüssigkeit entwickelte; sie betrug fast genau die Hälfte des ganzen Luftquantums, und schien wesentlich aus Stickstoff zu bestehen, während die zweite Hälfte, welche beim Sieden der Flüssigkeit sich entwickelte, wesentlich als Stickstoffoxydul sich erwies.

Dieses Verhalten stimmt auch gut mit der zur Oxydation des Hydroxylamins nöthigen Sauerstoffmenge überein, wenn gleiche Molecüle Stickstoff und Stickstoffoxydul gebildet werden. Von diesen Gasen ist ersteres nur wenig löslich in Wasser, letzteres aber bedeutend mehr. Da die ganze Wassermenge der gemischten Lösungen für 4 Molecüle NH_3O etwa 8000 Molecüle oder 144000 Cubikcentimeter beträgt, die gebildete Gasmenge 1 Molecül N_2 und 1 Molecül N_2O, oder etwa 22300^{cc} für jedes der

Gase, so kann diese Wassermenge nur einen geringen Theil des Stickstoffs zurückhalten, während sie mehr als hinlänglich ist, um die ganze Menge Stickstoffoxydul zu lösen.

Der chemische Process muss demnach durch folgende Formel ausdrückbar sein:

$$4\,NH_3O + 3\,Ag_2O = N_2 + N_2O + 6\,H_2O + Ag_2.$$

Auffallend ist hier das gleichzeitige Auftreten von Stickstoff und Stickstoffoxydul; es muss dieses eigenthümlich für die Oxydation durch Silberoxyd sein, denn bei der Oxydation durch Kupferchlorid scheint nur Stickstoffoxydul zu entstehen.

---

2. Experimentelle Untersuchung.

a) Lösungswärme des chlorwasserstoffsauren und des schwefelsauren Hydroxylamins.

In jedem der Versuche No. 754—756 wurde $\frac{1}{8}$ Molecül $NH_3O.HCl$ oder 8,69 Grm. in 450 Grm. Wasser gelöst; der Wasserwerth des Calorimeters war 5 Grm.

No.	T	t_a	t_b	s	R
754	18,0°	18,265°	17,270°	$\frac{1}{8}$	—3622^c
755	19,0	19,325	18,315	$\frac{1}{8}$	—3680
756	18,0	18,400	17,400	$\frac{1}{8}$	—3640

Da der Wasserwerth 455 Grm. beträgt, wird R oder die Wärmetönung aufs Molecül berechnet

$$R = 455.8.(t_b - t_a),$$

und der Mittelwerth der drei Versuche, oder

$$(NH^3O.HCl, Aq) = -3648^c,$$

ist demnach die Lösungswärme des chlorwasserstoffsauren Hydroxylamins.

In dem Versuche No. 757 wurden 5,56 Grm. schwefelsaures Hydroxylamin in 400 Grm. Wasser gelöst; wie oben ist $p = 5$ Grm.,

und da das Moleculargewicht des Salzes 164 Grm. ist, wird die Lösungswärme für 1 Molecül

$$R = \frac{164}{5,56} \cdot (t_b - t_a)\, 405.$$

No.	T	t_a	t_b	R
757	18,6°	18,750°	18,670°	— 956°

Die **Lösungswärme** des **Sulfats** wird demnach

$$(N^2 H^6 O^2 . H^2 S O^4, Aq) = -956^c.$$

b) Neutralisationswärme des Hydroxylamins.

Schon früher habe ich die Neutralisationswärme des Hydroxylamins auf Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure bezogen mitgetheilt (vergl. Bd. 1, Seite 405). Hier folgt nun diejenige für Salpetersäure, wie sie aus der Zersetzung des chlorwasserstoffsauren Salzes durch Silbernitrat folgt. Eine Lösung von $\frac{1}{8}$ Molecül $NH_3N . HCl$ in 450 Grm. Wasser wurde mit einer Lösung von $\frac{1}{8}$ Molecül $AgNO_3$ in 450 Grm. Wasser im Mischungscalorimeter zersetzt. In der gewöhnlichen Formel (vergl. Bd. 1, Seite 21) ist hier $a = b = 450$ Grm., $p = 8$ Grm. und $q = 0$ zu setzen demnach wird

$$R = 8\,[450\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b)]$$

$$(N H^3 O . H Cl Aq, Ag N O^3 Aq)$$

No.	T	t_a	t_b	t_c	s	R
758	18,5°	18,355°	18,325°	20,530°	$\frac{1}{8}$	15909°

Da nun die Wärmetönung der Zersetzung von Silbernitrat durch Chlorwasserstoffsäure 15750° beträgt (vergl. Bd. 1, Seite 391), und da die Neutralisationswärme des Hydroxylamins für Chlorwasserstoffsäure 9260° ist, so entspricht der Neutralisation desselben durch Salpetersäure

$$15750^c - 9260^c + (N H^3 O Aq, H N O^3 Aq) = 15909^c,$$

woraus die gesuchte Neutralisationswärme sich zu 9419ᶜ herausstellt, oder bis auf 159ᶜ gleich derjenigen der Chlorwasserstoffsäure.

Die Neutralisationswärme des Hydroxylamins beträgt also pro 1 Molecül NH_3O für

Chlorwasserstoffsäure	9260ᶜ
Salpetersäure	9419
Schwefelsäure	10790.

c) Oxydation von Hydroxylamin durch Silberoxydul.

Der calorimetrische Versuch zur Messung der Wärmetönung der Zersetzung des Hydroxylamins wurde in folgender Weise mit dem Mischungscalorimeter durchgeführt. Der obere Behälter, *A*, enthielt eine Lösung der salpetersauren Salze des Hydroxylamins und des Silberoxyduls, der untere Behälter dagegen eine entsprechende Quantität Ammoniaklösung. Nachdem die Temperatur der beiden Flüssigkeiten abgelesen war, wurden sie gemischt; dabei schlägt sich Silber nieder, Stickstoff entwickelt sich, die Temperatur steigt beträchtlich, bis nach Verlauf weniger Secunden der Process beendet ist und die Temperatur constant wird. Da die Hydroxylamin- und die Silberlösung von Anfang an in dem Verhältnisse gemischt sind, in welchem sie sich gegenseitig zersetzen können, wenn sie durch Vermischen mit der Ammoniaklösung von ihrer Säure befreit werden, so findet die Zersetzung gleichförmig durch die ganze Flüssigkeit statt.

Nach beendetem Versuch wurde ein Theil der Flüssigkeit mit Rücksicht auf die Vollständigkeit der Zersetzung untersucht. In dem Versuche No. 759 war weder Silber noch Hydroxylamin in derselben nachzuweisen; im Versuche No. 760 trat nach Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure eine Opalisirung ein; die Zersetzung war demnach in beiden Versuchen vollständig. In den Versuchen No. 761—762 wurde der Silbergehalt der Lösung um etwa ein Procent der berechneten Menge vermehrt, und in beiden Versuchen zeigte sich auch nach der Zersetzung ein entsprechender Rest von Silbersalz in der Lösung.

In einem anderen Theile der resultirenden Lösung wurde die Quantität des von derselben zurückgehaltenen Gases gemessen; durch Sieden der Lösung wurde in allen 4 Fällen fast genau

dasselbe Volumen Gas ausgetrieben, für 1 Liter Flüssigkeit durchschnittlich 129 Cubikcentimeter Gas, auf 0^0 und 760 Millimeter reducirt. Da die Flüssigkeit in den beiden ersten Versuchen auf 1 Molecül NH_3O 41,4 Liter beträgt, in den beiden letzten 36 Liter, so wird auf 1 Molecül NH_3O resp. 5340 und 4644 Cubikcentimeter oder 0,24 und 0,21 Molecularvolumen Gas zurückgehalten. Eine Entwicklung dieser Gasmenge würde die Wärmetönung des Versuches, auf 1 Molecül NH_3O berechnet, um die Lösungswärme des Gases vermindern. Dieselbe ist nun freilich nicht untersucht worden, kann aber ohne merklichen Fehler gleich derjenigen der Kohlensäure oder 5900^c pro Molecül gesetzt werden; denn das Verhalten des Wassers gegen Kohlensäure und Stickstoffoxydul ist sehr ähnlich. Um die wahre Wärmetönung pro Molecül zersetztes NH_3O zu finden, muss man die scheinbare (R) um die Lösungswärme, oder resp. 1416^c und 1239^c vermindern. Das übrige Detail der Versuche ist in der folgenden Tabelle enthalten.

$$(NH^3O . HNO^3Aq, \tfrac{3}{2}AgNO^3Aq, 3NH^3Aq)$$

A	$\frac{1}{45}$ Mol. $NH_3O.HNO_3$ $\frac{1}{30}$ Mol. $AgNO_3$		$\frac{1}{40}$ Mol. $NH_3O.HNO_3$ $\frac{3}{80}$ Mol. $AgNO_3$	
a	470,5 Grm. Wasser		450 Grm. Wasser	
B	$\frac{1}{15}$ Mol. NH_3		$\frac{1}{12}$ Mol. NH_3	
$p+b$	(450 + 8) Grm. Wasser		(450 + 8) Grm. Wasser	
No.	759	760	761	762
T	$18,8^0$	$19,0^0$	$18,2^0$	$18,2^0$
t_a	18,485	18,457	17,650	17,685
t_b	17,710	17,738	17,326	17,305
t_c	20,100	20,120	19,805	19,800
s	$\frac{1}{45}$	$\frac{1}{45}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{40}$
R	83466^c	84289^c	84204^c	83780^c

Die Berechnung geschieht wie früher nach der Formel

$$R = \frac{1}{s}[a.(t_c - t_a) + (b + p)(t_c - t_b)].$$

Der Mittelwerth der beiden ersten Versuche ist 83878°, derjenige der beiden letzten 83992°. Von diesen Grössen ist nun, wie oben angegeben, resp. 1416 und 1239° abzuziehen, um diejenige Wärmetönung zu finden, welche vom Einflusse der Lösungswärme des von der Flüssigkeit zurückgehaltenen Gases befreit ist; sie wird 82462° und 82753°; und der Mittelwerth für alle Versuche ist dann 82608°.

---

3. Bildungswärme des Hydroxylamins.

Um aus der eben gefundenen Wärmetönung von 82608° bei der Zersetzung von salpetersaurem Hydroxylamin durch Silbernitrat und Ammoniak in wässriger Lösung die Bildungswärme des Hydroxylamins abzuleiten, muss man sich vergegenwärtigen, dass der Process in folgender Weise verläuft:

$$\left.\begin{array}{l} 4NH_3O.HNO_3Aq \\ 6AgNO_3Aq \\ 10NH_3Aq \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} N_2 + N_2O \\ 6H_2O + 3\ Ag_2 \\ 10NH_3.HNO_3Aq \end{array}\right\} + 4.82608^c,$$

und die gesuchte Bildungswärme des Hydroxylamins folgt dann aus der Gleichung

$$\left.\begin{array}{ll} -4(NH^3OAq, HNO^3Aq) & + (N^2, O) \\ -3(Ag^2, O, N^2O^5Aq) & + 6(H^2, O) \\ -4(N, H^3, O, Aq) & + 10(NH^3Aq, HNO^3Aq) \end{array}\right\} = 4.82608^c.$$

Die Wärmetönungen der hier auftretenden Processe sind aus meinen Untersuchungen bekannt; die Neutralisationswärme des Hydroxylamins auf Salpetersäure bezogen ist 9419°, diejenige des Ammoniaks 12320°, die Bildungswärme des Silbernitrats 16780° (Band 3), des Wassers 68357° und des Stickstoffoxyduls —17740° (siehe unten). Man hat dann

$$\left.\begin{array}{ll} -37676^c & -\ 17740^c \\ -50340 & +\ 410142 \\ -4(N, H^3, O, Aq) & +\ 123200 \end{array}\right\} = 4.82608_c,$$

woraus für die Bildungswärme des Hydroxylamins in wässriger Lösung

$$(N, H^3, O, Aq) = 24288^c$$

gefunden wird.

Da das Hydroxylamin nicht im freien Zustande existirt, so kann die Bildungswärme desselben für die wasserfreie Verbindung nicht angegeben werden; dagegen können wir die Bildungswärme des chlorwasserstoffsauren Salzes leicht berechnen, denn es ist

$$(N, H^3, O, H, Cl) = \begin{cases} (N, H^3, O, Aq) + (H, Cl, Aq) \\ + (NH^3O\,Aq, HClAq) - (NH^3O.HCl, Aq), \end{cases}$$

und aus den jetzt bekannten Werthen folgt dann

$$(N, H^3, O, H, Cl) = 76511^c.$$

Schliesslich wollen wir diese Zahlen mit den entsprechenden für Ammoniak vergleichen:

$$\begin{aligned} (N, H^3, Aq) &= 20320^c \\ (N, H^3, O, Aq) &= 24290 \\ (N, H^4, Cl) &= 75790 \\ (N, H^4, O, Cl) &= 76510. \end{aligned}$$

Man sieht, wie sehr die Bildungswärme des Ammoniaks und des Chlorammoniums sich derjenigen des Hydroxylamins und des chlorwasserstoffsauren Salzes nähert. Ob aus diesen Zahlen ein Schluss auf die Constitution des Hydroxylamins gezogen werden kann, wollen wir später untersuchen.

D. Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

I.

Aeltere Untersuchungen.

(Aus Pogg. Annal. 1873. Bd. 148, Seite 284 ff.)

Die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe ist schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen; von den zahlreichen Verbindungen dieser beiden Körper wurden wesentlich nur die beiden am längsten bekannten, Methan und Aethylen, untersucht, doch haben Favre und Silbermann auch auf einige flüssige und feste Kohlenwasserstoffe ihre Untersuchungen ausgedehnt; aber über Acetylen, Benzol und viele andere Verbindungen, deren Verbrennungswärme ein grosses Interesse dargeboten hätte, waren noch keine Untersuchungen durchgeführt.

Die älteren Untersuchungen über die Verbrennungswärme des Methans und des Aethylens haben recht gut miteinander übereinstimmende Werthe aufzuweisen; so ist die Verbrennungswärme für 1 Gramm Methan nach

Dulong	13185^c
Grassi	11092
Andrews	13108
Favre und Silbermann	13063.

Der von Grassi gefundene Werth weicht doch sehr von den drei anderen ab; die Mittelzahl der letzteren ist 13119^c und giebt für die Verbrennungswärme des Molecüls 209900^c.

Ganz analog verhalten sich die Resultate der Untersuchungen über Aethylen; die Verbrennungswärme für ein Gramm ist nach

Dulong	12030^c
Grassi	8585
Andrews	11942
Favre und Silbermann	11858.

Auch hier ist der von Grassi gefundene Werth bedeutend kleiner als diejenigen der anderen Forscher; der Mittelwerth der drei übereinstimmenden Resultate ist 11943^c und giebt, auf ein Molecül Aethylen berechnet, 344000^c.

Ausser diesen beiden Verbindungen waren noch ein Paar andere, der Olefinengruppe angehörende Kohlenwasserstoffe von Favre und Silbermann untersucht worden, aber in sehr dürftiger Art; nur mit dem Cetin wurden drei Verbrennungsversuche durchgeführt, aber selbst für diesen Körper ist das erreichte Resultat ungenau, weil die Verbrennung unvollständig war.

Als ich im Jahre 1872 meine Untersuchungen auf diesen Punkt richtete, dachte ich, bei der grossen Uebereinstimmung der für Methan und Aethylen von den drei genannten Forschern gefundenen Werthe, den Mittelwerth dieser drei Bestimmungen als richtig annehmen zu dürfen und erstreckte meine Untersuchung auf den noch nicht untersuchten einfachen Kohlenwasserstoff, Acetylen. Um aber eine Continuität mit den älteren Versuchen zu erhalten, wiederholte ich die Verbrennungsversuche mit Aethylen. Später habe ich alle drei Kohlenwasserstoffe aufs Neue untersucht, weil es mir daran gelegen war, eine genaue Kenntniss ihrer Verbrennungswärme zu haben, um dieselbe mit der in den letzten Jahren von mir bestimmten Verbrennungswärme vieler anderer Kohlenwasserstoffe vergleichen zu können.

Zum Theil wurden meine späteren Versuche mit anderen Apparaten und auch nach bedeutend abgeänderter Methode durchgeführt, um möglichst genaue Resultate zu erhalten. Eine Beschreibung der von mir später benutzten Methoden, sowie alle Daten zur Berechnung der Versuche werde ich im vierten Bande dieses Werkes, in welchem die organischen Verbindungen behandelt werden, mittheilen; hier begnüge ich mich mit der Wieder-

gabe der aus dem Jahre 1872 stammenden Untersuchung und werde dieselbe mit den Resultaten der späteren Untersuchungen ergänzen.

II.

Verbrennungswärme des Aethylens.

(Aus Pogg. Annal. Bd. 148, Seite 385 ff.)

Die Versuche wurden mit denselben Apparaten ausgeführt, die ich für die Untersuchungen des Chlorwasserstoffs und des Wassers benutzt und Seite 8 u. 45 beschrieben habe. Das zu untersuchende Gas wurde im Platinapparat mittelst des Inductionsfunkens angezündet und brannte im Sauerstoff in geregelter Weise fort. Die Verbrennungsproducte wurden gewogen, sowohl die Kohlensäure als das Wasser, welches sich theilweise im Calorimeter condensirte, theils als Dampf mit dem Luftstrom fortgeführt und von der Chlorcalciumröhre absorbirt wurde.

Das Aethylen war aus Alkohol und Schwefelsäure dargestellt und auf gewöhnliche Art gereinigt. Die Analyse zeigte, dass die Luft einen Ueberschuss von Wasserstoff enthielt, und dass ihr demnach wahrscheinlich CH^4 beigemischt war. In den drei unten beschriebenen Versuchen betrug das Gewicht der gebildeten Kohlensäure 5,299 Grm., dasjenige des Wassers 2,299 Grm., und es folgt daraus die empirische Zusammensetzung der Luft als $C^2H^{4,240}$. Betrachtet man den Ueberschuss des Wasserstoffs als von der Verbindung CH^4 herrührend, so erhält man für das Verhältniss beider Gase folgende Formel:

$$C^2H^4 + xCH^4 = \left(1 + \frac{x}{2}\right)C^2H^{4,240}.$$

Aus den Coëfficienten des Wasserstoffs folgt die Gleichung

$$4 + 4x = 4,240 + 2,120\,x$$

und der Werth von x,

$$x = 0,1277.$$

Bezeichnen wir mit v das als Dampf während der Verl fortgeführte Wasser und mit k das Gewicht der gebildeten säure, ferner wie gewöhnlich den Wasserwerth des ganze meters 2460 Grm. mit A und die Temperaturerhöhun dann ist die während des Versuches entwickelte Wärme δ die im Dampf fortgeführte $v \,.\, 593^c$. Für jedes Mol Aethylens mit dem beigemischten Sumpfgas bilden si obiger Formel 88 $(1 + 0{,}5\,x)$ Grm. Kohlensäure, und die brennung entsprechende Wärme wird dann:

$$\frac{88\left(1 + \frac{x}{2}\right)(A \,.\, \delta + 593 \,.\, v)}{k}.$$

Wenn von dieser Grösse die den x Molecülen Met sprechende Wärme subtrahirt wird, so erhält man die Verbr wärme eines Molecüls Aethylen, oder

$$R = (C^2H^4, O^6) = \frac{88\left(1 + \frac{x}{2}\right)(A \,.\, \delta + 593\, v)}{k} - x\,(C\,H$$

Das Detail der Versuche ist nun folgendes:

(C^2H^4, O^6)

No.	763	764	7
T	17,8°	19,2°	19
t_a	16,845	17,615	18
t_b	19,100	20,440	21
δ	2,255	2,825	[illegible]
k	1,449gr	1,789gr	2
v	0,029	0,025	(
$A \,.\, \delta$	5547c	6950c	7
$593 \,.\, v$	17	15	
s	5564c	6965c	7
$\frac{88\left(1 + \frac{x}{2}\right)s}{k}$	359470c	364460c	36(
$x\,(C\,H^4, O^4)$	26800	26800	2(
(C^2H^4, O^6)	332670c	337660c	33

Das Mittel aus diesen drei Versuchen ist

$$(C^2H^4, O^6) = 334800^c$$

oder für 1 Grm. Aethylen 11958ᶜ, welches mit dem oben genannten, nach den älteren Bestimmungen berechneten, Werthe 11943ᶜ ganz zusammenfällt.

Meine neueren Versuche über die Verbrennungswärme des Aethylens, deren Versuchsdaten ich im vierten Bande geben werde, führen zu folgenden Specialwerthen

$$(C^2H^4, O^6) = \left\{ \begin{array}{l} 334020^c \\ 333550 \\ 332400 \end{array} \right\} = 333320^c.$$

Der aus diesen Grössen folgende Mittelwerth liegt sehr nahe dem oben gefundenen 334800ᶜ und fällt ganz mit dem Mittelwerth der Versuche No. 763 u. 765, nämlich 333395ᶜ, zusammen. Da nun das Resultat des Versuchs No. 764 von den übrigen sehr abweicht, so ist dasselbe wahrscheinlich als weniger genau anzusehen. Die fünf übrigen Versuche, deren Resultate zwischen 332400 und 334120ᶜ fallen, geben den Mittelwerth 333350ᶜ, und ich setze demnach für die Verbrennungswärme des Aethylens bei etwa 18⁰

$$(C^2H^4, O^6) = 333350^c;$$

d. h. diese Wärmemenge entspricht der Verbrennung des gasförmigen Aethylens, wenn die Verbrennungsprodukte Kohlensäure und Wasser auf dieselbe Temperatur gebracht werden, ersteres als Gas, letzteres als tropfbarflüssiger Körper.

III.

Verbrennungswärme des Acetylens.

(Aus Pogg. Annal. Bd. 148, Seite 387 ff.)

Die Versuche mit dem Acetylen boten besondere Schwierigkeiten dar, deren vollständige Beseitigung mir jedoch gelang. Das Acetylen brennt in der Luft mit sehr stark russender, in Sauerstoff dagegen mit einer sehr stark leuchtenden Flamme.

Die Hitze dieser Flamme ist sehr hoch und die Zersetzbarkeit des Acetylens so bedeutend, dass die dünne und enge Platinröhre des Brennrohres sich bei der Verbrennung in Sauerstoff nach wenigen Secunden mit Graphit vollständig verstopft, und die Flamme erlischt. Nachdem ich auf verschiedene Weise versucht hatte, die Brennröhre zu modificiren, erreichte ich die regelmässige Verbrennung des Acetylens dadurch, dass ich einen Strom von atmosphärischer Luft sich mit dem Acetylenstrom in einem gemeinschaftlichen Zuströmungsrohre mischen liess, bevor die Gase das Brennrohr erreichten. Durch Regulirung des Stroms der atmosphärischen Luft erhält man eine Flamme, die in der Atmosphäre ohne Russ, aber sehr stark leuchtend verbrennt, und die bei der Verbrennung in Sauerstoff keine Ausscheidung von Graphit veranlasst. Hiermit ging die Verbrennung im Calorimeter vollkommen regelmässig vor sich.

Das benutzte Acetylen war aus der Kupferverbindung dargestellt; die Zusammensetzung desselben wurde in gewöhnlicher Weise durch Oxydation mit Kupferoxyd ermittelt; es bildeten sich 1,994 Grm. Kohlensäure und 0,425 Grm. Wasser, welches eine Zusammensetzung entsprechend der Formel $C^2 H^{2,084}$ gibt. Der Ueberschuss von Wasserstoff ist durch die Gegenwart einer geringen Menge Aethylen veranlasst, und das Mischungsverhältniss leitet sich folgendermassen ab:

$$C^2 H^2 + x C^2 H^4 = (1 + x) C^2 H^{2,084},$$

woraus dann

$$2 + 4x = (1 + x) . 2,084$$
$$x = 0,0438.$$

Das Gasgemenge hat demnach folgende Zusammensetzung

$$C^2 H^2 + 0,0438 C^2 H^4.$$

Die Verbrennungsprodukte des Acetylens enthalten etwas Kohlenoxyd und etwas Kohlenwasserstoff, und es war deshalb nothwendig, dieselben über glühendes Kupferoxyd zu leiten, um das Gewicht der unvollständigen Verbrennungsprodukte zu bestimmen und in der Berechnung darauf Rücksicht zu nehmen. Die Verbrennungsprodukte des Calorimeters wurden deshalb successive durch folgende Apparate geleitet: Chlorcalciumrohr, Kali-

apparat, Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd, dann nochmals Chlorcalciumrohr und Kaliapparat.

Das im ersten Chlorcalciumrohr, während des calorimetrischen Versuches, absorbirte Gewicht entspricht dem während des Versuches als Dampf fortgeführten Wasser; das Gewicht ist in den Tabellen mit m bezeichnet, und die mit dem Dampfe fortgeführte Wärme ist demnach $593^c . m$. Die Gewichtszunahme des ersten Kaliapparats entspricht der im Versuche gebildeten Kohlensäure; sie ist mit k bezeichnet. Die Gewichtsvermehrung des zweiten Chlorcalciumrohrs entspricht den als Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff fortgeführten Verbrennungsprodukten; das Gewicht des durch Oxydation dieser Gase gebildeten Wassers ist mit m_1 bezeichnet. Die Gewichtszunahme des zweiten Kaliapparats entspricht dem bei der Verbrennung gebildeten Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff; das Gewicht der durch Oxydation dieser Körper gebildeten Kohlensäure ist mit k_1 bezeichnet.

Zur Berechnung der wegen der unvollständigen Verbrennung nöthigen Berichtigung ist es genügend, die unvollständigen Verbrennungsprodukte als aus Wasserstoff und Kohlenoxyd bestehend zu betrachten, obgleich ein Theil des Wasserstoffs und Kohlenstoffs als Kohlenwasserstoff zugegen sein kann, denn die Summe der Verbrennungswärme von 1 Molecül Kohlenoxyd und 2 Molecülen Wasserstoff ist der Verbrennungswärme eines Molecüls des leichten Kohlenwasserstoffs bis auf 3 Proc. gleich; da nun die Correction selbst nur 1 bis 2 Proc. beträgt, so würde die Differenz der beiden Berechnungen etwa $\frac{1}{2}$ pro mille betragen oder verschwindend klein sein. Der Bildung von 1 Grm. Wasser entspricht eine Wärmetönung von 3800^c, und so beträgt die Berichtigung für den nicht verbrannten Wasserstoff $3800^c . m'$; da ferner bei der Bildung von 1 Grm. Kohlensäure durch Verbrennung von Kohlenoxyd 1520^c entwickelt werden, so beträgt die Correction für den unvollständig verbrannten Kohlenstoff $1520^c . k_1$.

Der Wasserwerth des mit 2400 Grm. Wasser gefüllten Calorimeters betrug 2460 Grm.; die Temperaturerhöhung während der Verbrennung sei δ, dann ist die ganze Wärmemenge, die der vollständigen Verbrennung des benutzten Acetylens entsprechen würde,

$$V = 2460 . \delta + 593\, m + 1520\, k_1 + 3800\, m_1.$$

Das für die Versuche benutzte Acetylen hat eine Zusammensetzung nach der Formel

$$C^2H^2 + x\,C^2H^4,$$

und so giebt die Verbrennung der 1 Molecül Acetylen enthaltenden Menge ein Gewicht von $88(1+x)$ Kohlensäure. Da ferner die ganze Menge der im Versuche gebildeten Kohlensäure $k + k_1$ beträgt, so erhalten wir den Ausdruck

$$(C^2H^2, O^5) + x(C^2H^4, O^6) = \frac{88\,(1+x)}{k+k_1}\,V,$$

und demnach wird das gesuchte Resultat

$$R = (C^2H^2, O^5) = \frac{88\,(1+x)}{k+k_1}\,V - x(C^2H^4, O^6),$$

wo x, wie ich es schon oben angegeben habe, 0,0438 ist. Das Detail der Versuche giebt die folgende Tabelle.

(C^2H^2, O^5)

No.	766	767	768	769
k	1,800gr	2,075gr	3,052gr	2,278gr
k_1	0,041	0,036	0,053	0,047
m	0,070	0,076	0,093	0,083
m_1	0,010	0,026	0,008	0,014
T	17,0°	17,6°	20,0°	19,8°
t_a	15,580	16,335	17,805	18,215
t_b	18,155	19,335	22,200	21,470
δ	2,575	3,000	4,395	3,255
$2460 . \delta$	6335c	7380c	10812c	8007c
$593 . m$	42	45	55	50
$1520 . k_1$	62	55	81	71
$3800 . m_1$	38	99	30	53
V	6477c	7579c	10978c	8181c
$\frac{88\,(1+x)}{k+k_1} . V$	323160c	329780c	324770c	323220c
$x(C^2H^4, O^6)$	14660	14660	14660	14660
R	308500c	315120c	310110c	308560c

Die Verbrennungswärme des Acetylens beträgt nach diesen Versuchen

$$(C^2H^2, O^5) = 310570^c.$$

Da das Moleculargewicht des Acetylens 26 ist, so wird die Verbrennungswärme für 1 Grm. des Körpers 11945^c oder genau gleich derjenigen des Aethylens; diese Uebereinstimmung ist aber ganz zufällig und ohne tiefere Bedeutung.

Auch die Verbrennungswärme des Acetylens habe ich durch spätere Versuche controlirt. Diese Versuche, deren Daten ich, wie schon bemerkt, im vierten Bande geben werde, wurden nach einer ähnlichen Methode durchgeführt. Das Acetylen wurde in einem Quecksilbergasometer mit einer hinlänglichen Quantität trockner und kohlensäurefreier atmosphärischer Luft gemischt, bevor es zum Verbrennungsgasometer geführt wurde. Die Versuche gaben folgende Specialwerthe:

$$(C^2H^2, O^5) = \left\{\begin{array}{c} 311050^c \\ 307840 \\ 311460 \\ 311010 \end{array}\right\} = 310340^c.$$

Der Mittelwerth dieser Versuche stimmt ganz mit dem aus den obigen Versuchen abgeleiteten Werthe 310570^c, und ich setze demnach für die Verbrennungswärme des Acetylens

$$(C^2H^2, O^5) = 310450^c.$$

IV.

Verbrennungswärme des Methans, des Aethans und des Benzols.

Die Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffverbindungen gehören, wie schon vorher angedeutet, eigentlich in die die organischen Körper umfassende Abtheilung dieses Werkes. Mehrere dieser Körper sind aber so einfacher Natur, dass es wünschenswerth ist, sie gleichzeitig mit den andern einfachen Verbindungen

der Metalloide, besprechen zu können, um die Affinität des Kohlenstoffs zum Wasserstoff festzustellen, insofern sie sich aus der Verbrennungswärme derselben ableiten lässt. Ich ergänze deshalb die bisherige Untersuchung mit den Resultaten meiner Versuche über einige andere typische Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Aethan und Benzol, indem ich auch hier wieder das Versuchsdetail für die besprochene Abtheilung dieses Werkes vorbehalte.

---

1. Methan.

Das zur Untersuchung benutzte Methan war durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie durch Kupferchlorür gereinigt. Neun Verbrennungsversuche wurden durchgeführt, und die speciellen Werthe derselben sind:

212370c	213110c	211090c
212840	212190	212370
211000	211400	211030.

Aus diesen neun Zahlen *) folgt dann als Mittelwerth für die Verbrennungswärme eines Molecüls Methan

$$(CH^4, O^4) = 211930^c.$$

Dieses Resultat ist demnach um ein Procent höher als der Werth, welchen wir oben aus den älteren Versuchen von Dulong, Andrews und Favre und Silbermann ableiteten.

---

2. Aethan.

(Vergl. Journ. f. prakt. Chemie [2]. Bd. 23, Seite 163 ff.)

Zwei Darstellungsmethoden für Aethan wurden benutzt; theils wurde essigsaures Natron nach der Kolbe'schen Methode elektrolysirt und das Gas wie beim Methan gereinigt; theils wurde

*) Eine Abweichung von etwa 0,6 Procent zwischen diesen Zahlen und den in den Ber. d. d. chem. Gesell. XIII, 1323 mitgetheilt enstammt von einem Schreibfehler bei der früheren Berechnung; ein ähnlicher Unterschied wird sich für die Verbrennungswärme des Aethans vorfinden.

Zinkäthyl durch Wasser zersetzt. Beide Methoden geben reines Aethan; aber das nach der ersten Darstellungsweise gewonnene Produkt kann als Dimethyl, das aus der Zersetzung des Zinkäthyl entstandene als Aethylwasserstoff aufgefasst werden. Indem nun die Verbrennungswärme dieser beiden Produkte bestimmt wurde, erhielt man gleichzeitig einen werthvollen Beitrag zur Beantwortung der Frage, ob Dimethyl und Aethylwasserstoff isomere oder identische Körper sind.

Die Verbrennungswärme des nach diesen beiden Methoden dargestellten Aethans war nach den einzelnen Versuchen:

	Aethylwasserstoff	Dimethyl
	370640^c	368180^c
	369720	370180
	372330	372550
		369480
Mittel	370900^c	370100^c.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Verbrennungswärme gleich gross ist, und dass deshalb Aethylwasserstoff und Dimethyl als identische Körper zu betrachten sind, bis ein physikalischer oder chemischer Unterschied zwischen den beiden Körpern nachgewiesen wird. Die Verbrennungswärme des Aethans ist demnach

$$(C^2 H^6, O^7) = 370440^c.$$

---

3. Benzol.

(Vergl. Ber. d. d. chem. Gesell. Bd. 13, S. 1806, und Bd. 15, S. 328 ff.)

Das für meine älteren im Jahre 1880 durchgeführten Untersuchungen angewandte Benzol war durch Krystallisation gereinigt; um aber bezüglich der Reinheit des Körpers keinen Zweifel aufkommen zu lassen, wurde derselbe aus natürlicher Hippursäure auf gewöhnliche Weise dargestellt, indem erst Benzoësäure und dann aus diesem Körper Benzol dargestellt wurde. Das Produkt siedete constant bei 80,3° C.

Die Verbrennung des reinen Benzols wurde nun ungefähr wie diejenige des Acetylens vorgenommen, indem Benzol in atmosphärischer Luft gelöst und als Dampf verbrannt wurde. Die Wärmetönung in 5 Versuchen war

$$(C^6H^6, O^{15}) = \left\{\begin{array}{l} 789320^c \\ 788580 \\ 788980 \\ 787720 \\ 785140 \end{array}\right\} = 787950^c \text{ im Mittel.}$$

Die Verbrennungswärme des Benzols ist demnach für den Körper im dampfförmigen Zustande bei 18° C.:

$$(C^6H^6, O^{15}) = 787950^c.$$

V.

Die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe.

(Vergl. Ber. d. d. chem. Gesell. Bd. 13, S. 1321—34, und Journal f. prakt. Chem. [2] Bd. 23, S. 157 ff.)

---

1. Allgemeiner Charakter derselben.

Aus der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe kann die Wärmetönung bei der Bildung derselben aus Kohlenstoff und Wasserstoff in gewöhnlicher Weise berechnet werden. Für die Verbrennungswärme fanden wir oben

Methan	$C\,H_4$	. . 211930^c
Aethan	C_2H_6	. . 370440
Aethylen	C_2H_4	. . 333350
Acetylen	C_2H_2	. . 310450
Benzol	C_6H_6	. . 787950.

Nun ist aber die Verbrennungswärme einer Verbindung gleich dem Unterschied zwischen der Verbrennungswärme seiner Bestandtheile und der Bildungswärme des Körpers, wenn die

Produkte der Verbrennung in beiden Fällen die nämlichen sind, z. B. wird

$$(CH^4, O^4) = (C, O^2) + 2(H^2, O) - (C, H^4).$$

Für die Verbrennungswärme eines Molecüls Wasserstoff haben wir Seite 52 den Werth 68360° gefunden; diejenige des Kohlenstoffs ändert sich mit dem physikalischen Zustande des Körpers; wir wollen hier den von Favre und Silbermann für amorphen Kohlenstoff gefundenen Werth

$$(C, O^2) = 96960^c$$

benutzen. Die Berechnung führt alsdann zu folgenden Werthen für die Bildungswärme der besprochenen Kohlenwasserstoffe als gasförmige Körper bei constantem Druck

$$(C, H^4) = +21750^c$$
$$(C^2, H^6) = +28560$$
$$(C^2, H^4) = -2710$$
$$(C^2, H^2) = -48170$$
$$(C^6, H^6) = -1110.$$

Diese Werthe drücken also die Wärmetönung aus, welche die Bildung des fraglichen Körpers begleiten würde, wenn derselbe direkt aus amorphem Kohlenstoff und Wasserstoffgas gebildet würde.

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt nun sofort, dass die Bildungswärme der Verbindungen mit der Anzahl der Wasserstoffatome des Molecüls bei gleicher Anzahl der Kohlenstoffatome beträchtlich zunimmt. So steigt die Bildungswärme, wenn durch die Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff Acetylen, C_2H_2, in Aethylen, C_2H_4, übergeführt wird, um 45460°; ebenfalls, wenn Aethylen durch Aufnahme von weiteren 2 Atomen Wasserstoff in Aethan, C_2H_6, übergeht, zeigt sich eine Vermehrung der Bildungswärme um 31270°.

Ferner zeigen die Zahlen, dass durch eine Vermehrung der Kohlenstoffatome im Molecül bei unveränderter Anzahl von Wasserstoffatomen eine beträchtliche Erniedrigung der Bildungswärme eintritt. So ist die Bildungswärme für Aethylen, C_2H_4, um 24460° kleiner als diejenige des Methans, CH_4; ferner diejenige des Benzols, C_6H_6, um 29670° geringer als die Bildungswärme des Aethans, C_2H_6.

Schliesslich folgt aus einer Vergleichung der Bildungswärme der polymeren Verbindungen, Acetylen und Benzol, dass bei der Condensation eine sehr beträchtliche Wärmeentwicklung stattfindet. Für 3 Molecül C_2H_2 und 1 Molecül C_6H_6 sind die Bestandtheile dieselben; jenen 3 Molecülen entspricht eine Bildungswärme von -144510^c, dem Molecül C_6H_6 dagegen -1110^c, und die Condensation von 3 Molecül Acetylen zu 1 Molecül Benzol würde von einer Wärmeentwicklung von 143400^c begleitet sein.

Die hier besprochenen fünf Kohlenwasserstoffe sind als Beispiele benutzt; eine Betrachtung der Bildungswärme anderer Kohlenwasserstoffe führen eben zu denselben Resultaten, wie wir im vierten Bande sehen werden; hier habe ich aber die Erscheinung durch die gewählten Beispiele in so einfacher Art wie nur möglich zu veranschaulichen gesucht. Ich gehe nunmehr zur Erklärung der drei besprochenen Erscheinungen über.

---

2. Die Bildungswärme als Funktion der Elemente der Verbindung.

Die Vergleichung der Bildungswärme der besprochenen Kohlenwasserstoffe zeigte, dass eine Vermehrung der Wasserstoff- oder Kohlenstoffatome eines Molecüls die Bildungswärme desselben in verschiedener Weise ändert, und zwar wurde beobachtet:

a) ein Wachsen der Bildungswärme mit der Anzahl der Wasserstoffatome im Molecül;
b) eine Abnahme derselben mit der Anzahl der Kohlenstoffatome, und
c) eine Steigerung derselben, wenn ohne Aenderung der relativen Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome der Inhalt des Molecüls vermehrt wird.

Die erste Beobachtung zeigt offenbar, dass Kohlenstoff und Wasserstoff sich unter Wärmeentwicklung mit einander verbinden, und dass eine namhafte positive Affinität zwischen den beiden Körpern besteht; denn durch die Vermehrung der Wasserstoff-

atome im Molecül findet keine Aenderung des physikalischen Zustandes der Körper statt, und die Erhöhung der Bildungswärme ist eine Folge der Wirkung der Kohlenstoffatome des Molecüls auf die grössere Anzahl Wasserstoffatome.

Aus der zweiten Beobachtung, die Abnahme der Bildungswärme mit der Vermehrung der Kohlenstoffatome im Molecül, kann man selbstverständlich nicht den Schluss ziehen, dass die Reaction der Kohlenstoffatome auf Wasserstoffatome von einer negativen Wärmetönung begleitet ist, oder dass die Affinität zwischen den beiden Bestandtheilen negativ sei, denn das stände im direkten Widerspruch mit der ersten Beobachtung. Die Erklärung dieses scheinbaren Widerspruchs ist aber die, dass bei der Aufnahme von Kohlenstoffatomen im Molecül der physikalische Zustand des Kohlenstoffs sich ändert, und zwar vom festen zum gasförmigen Zustande. Der mit dieser Aenderung verbundene Aufwand von Energie übersteigt die aus der Reaction der neuen Kohlenstoffatome auf die Wasserstoffatome des Molecüls folgende Entbindung von Energie, und eine Wärmeabsorption oder Verringerung der Bildungswärme des neuen Molecüls wird das faktische Resultat der Reaction.

Die dritte Beobachtung, die Wärmeentbindung bei der Condensation der Molecüle, ist leicht erklärlich, wenn man in Betracht zieht, dass eine solche Condensation von Molecülen nur dann stattfinden kann, wenn dieselben sogenannte mehrfache Bindungen enthalten. Die Wärmeentwicklung ist demnach eine Folge des Ueberganges der zusammengesetzteren Bindungen in einfachere; aus der doppelten Bindung entstehen zwei einfache, aus der dreifachen drei einfache u. s. w.

Als erstes Resultat haben wir demnach zur Erklärung der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe folgende Principien aufgestellt:

α) die Reaction der gasförmigen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome ist von einer Energieentwicklung begleitet;

β) die Ueberführung des Kohlenstoffs vom festen in den gasförmigen Zustand erfordert einen beträchtlichen Aufwand von Energie, und

γ) der Uebergang der mehrfachen Bindungen in einfachere findet unter einer Entwicklung von Energie statt.

Nun drängt sich aber die Frage auf, ob alle Wasserstoffatome eines Molecüls von irgend einem Kohlenwasserstoff einen gleich grossen Einfluss auf die Bildungswärme desselben ausüben, oder, wie es in der üblichen chemischen Ausdrucksweise heisst, ob alle Wasserstoffatome gleichwerthig sind.

Für die Beantwortung dieser höchst wichtigen Frage haben wir schon oben einen kleinen Beitrag geliefert, nämlich den Nachweis, dass die Bildungswärme des Dimethyls und des Aethylwasserstoffs gleich gross ist, oder dass es nur ein Aethan giebt. Da nun keine genau festgestellte Beobachtung für die Ungleichartigkeit der Wasserstoffatome des Methans spricht, und da man bei jeder beginnenden Untersuchung auf einem so unsicherem Gebiete, wie das der Constitution der chemischen Verbindungen, sich die Aufgabe zur Orientirung in der einfachsten Form vorlegen muss, so wollen wir für die weitere Behandlung der vorliegenden Frage annehmen, dass die Wasserstoffatome eines Molecüls Kohlenwasserstoff alle denselben Einfluss auf die Bildungswärme desselben ausüben.

Bei der Bildung eines Kohlenwasserstoffs ändert sich gewöhnlich das Volumen in der Art, dass der entstandene Körper ein kleineres Volumen als die ihn bildenden Bestandtheile besitzt; dieses wird stets der Fall sein, wenn ein Molecül Kohlenwasserstoff mehr als 2 Atome Wasserstoff enthält. Wenn n die Anzahl der Wasserstoffmolecüle bezeichnet, welche zur Bildung eines Molecüls Kohlenwasserstoff erfordert werden, dann beträgt die Contraction das $(n-1)$fache des Volumens eines Molecüls Wasserstoff. Die dieser Contraction entsprechende äussere Arbeitsmenge kommt zur Bildungswärme der Verbindung bei constantem Volumen hinzu.

Die auf der Wärmeentwicklung bei der Verbrennung dieses Körpers bei constantem Druck beruhende Bildungswärme gilt ebenfalls nur für constanten Druck; die wahre Bildungswärme ist um $(n-1)\,m^c$ kleiner als jene, wenn m die der Contraction um ein Molecularvolumen entsprechende Wärmemenge darstellt.

Der Kürze halber wollen wir die folgenden Bezeichnungen einführen:

r für die Wärmetönung bei der Verbindung eines Atoms Wasserstoff und Kohlenstoff;

v_1 für die Wärmetönung der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome;

v_2 und v_3 für diejenigen der zweifachen und dreifachen Bindungen;

d für die Wärmebindung beim Uebergang eines Atoms Kohlenstoff vom festen zum gasförmigen Zustande;

m für die der Contraction um 1 Molecularvolumen entsprechende Wärmemenge.

Die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe bei constantem Druck lässt sich dann durch die folgenden Formeln wiedergeben:

Methan $(C\ ,H^4) = +21750^c = -\ d + 4r + m$
Aethan $(C^2,H^6) = +28560 = -2d + 6r + v_1 + 2m$
Aethylen $(C^2,H^4) = -\ 2710 = -2d + 4r + v_2 + m$
Acetylen $(C^2,H^2) = -48170 = -2d + 2r + v_3$
Benzol $(C^6,H^6) = -\ 1110 = -6d + 6r + 9v_1 + 2m,$

indem wir im Benzol 9 einfache Bindungen annehmen.

---

3. Die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe bei constantem Volumen.

Nach dem oben Entwickelten wird die Bildungswärme der Verbindung $C_a\ H_{2n}$ bei constantem Volumen, die wir durch die Formel $[C^a\ ,H^{2n}]$ bezeichnen wollen

$$[C^a\ ,H^{2n}] = (C^a\ ,H^{2n}) - (n-1)\,m;$$

wenn wir den Werth für m gefunden haben, so lässt sich dieselbe in einfacher Weise aus der gefundenen Bildungswärme bei constantem Druck berechnen.

Wenn wir das Atomgewicht des Wasserstoffs gleich 1 Grm. setzen, dann wird ein Molecül Wasserstoff oder eines anderen Gases bei 0° und 760 Millimeter Druck ein Volumen von 22340 Cubikcentimeter einnehmen, was einem Cylinder mit einem Quadratcentimeter Grundfläche und 223,4 Meter Höhe entspricht. Nun beträgt der Luftdruck auf den Quadratcentimeter 1033 Grm., und wenn die Arbeitsmenge, welche aus dem Produkt der beiden

letzten Werthe resultirt, durch das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit dividirt wird, so erhält man

$$\frac{223{,}4^{m} \,.\, 1033^{gr}}{425} = 543^{c}$$

als die der Verdichtung um 1 Molecularvolumen bei 0^0 entsprechende Wärmemenge. Für die Temperatur der Versuche, etwa 18^0 C., wird dieselbe $543\,(1 + 0{,}00366\,.\,18) = 579^{c}$; wir können demnach

$$m = 580^{c}$$

in runder Zahl setzen.

Die unten folgende Tabelle enthält nun die aus den Beobachtungen direkt gefundenen Bildungswärmemengen der Verbindungen bei constantem Druck und die aus diesen für constantes Volumen berechneten:

Name	Formel	Bildungswärme bei constantem Druck	Bildungswärme bei constantem Volumen
Methan	$C\,H_4$	21750^c	21170^c
Aethan	$C_2\,H_6$	28560	27400
Aethylen	$C_2\,H_4$	— 2710	— 3290
Acetylen	$C_2\,H_2$	—48170	—48170
Benzol	$C_6\,H_6$	— 1110	-- 2270

4. Vergasungswärme des Kohlenstoffs.

Nachdem wir nun die Bildungswärme der Verbindungen von dem Einflusse der Volumenänderung befreit haben, wollen wir dieselbe näher ins Auge fassen. Schon oben Seite 97 sahen wir, dass eine Vermehrung der Wasserstoffatome des Molecüls in den verschiedenen Beispielen keineswegs dieselbe Erhöhung 'r Bildungswärme hervorbringt. Die Benutzung der Bildungs-

wärme bei constantem Volumen lässt diese Abweichungen auch nicht verschwinden; denn es ist z. B. (vergl. Band I, Seite 5)

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 + 30690^c$$
$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4 + 44880.$$

Der Unterschied der diesen Processen entsprechenden Wärmetönung rührt daher, dass nicht allein die Affinität der ins Molecül eintretenden Wasserstoffatome, sondern auch die Aenderung der Bindungsart der Kohlenstoffatome einen Einfluss auf das Resultat ausüben; im ersten Beispiele geht die doppelte Bindung des Aethylens in die einfache des Aethans über, in dem zweiten dagegen die dreifache des Acetylens in die doppelte des Aethylens. Aus dem Unterschiede der Wärmemenge der beiden Processe folgt, dass der ungleichen Bindung eine ungleich grosse Wärmemenge entsprechen muss.

Eine Vergleichung der Bildungswärme zweier Molecüle Methan und eines Molecüls Aethan giebt

$$C_2H_6 + H_2 = 2\,CH_4 + 14940^c,$$

und die Reaction besteht darin, dass durch die Aufnahme der zwei Atome Wasserstoff die einfache Bindung der beiden Kohlenstoffatome des Aethans aufgehoben wird und sich zwei Molecüle Methan bilden; demnach ist

$$2\,r - v_1 = 14940^c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Wird dagegen die Bildungswärme von 2 Molecülen Methan mit derjenigen eines Molecüls Aethylen verglichen, so erhält man

$$C_2H_4 + 2\,H_2 = 2\,CH_4 + 45630^c.$$

Diese Reaction ist der vorhergehenden analog, nur dass hier die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome des Aethylens durch die Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff aufgehoben wird; daraus folgt dann

$$4\,r - v_2 = 45630^c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Wird schliesslich die Bildungswärme der zwei Molecüle Methan mit derjenigen eines Molecüls Acetylen verglichen, so ist

$$C_2H_2 + 3\,H_2 = 2\,CH_4 + 90510^c,$$

woraus dann, indem die Aufnahme der 6 Atome Wasserstoff die dreifache Bindung des Acetylens aufhebt, folgt

$$6\,r - v_3 = 90510^c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Aus den drei Gleichungen (1), (2) und (3) lässt sich nun r eliminiren, und man findet dann folgende einfache Relationen zwischen den der verschiedenen Bindungsart entsprechenden Wärmetönungen:

$$\left.\begin{aligned} 2v_1 - v_2 &= 15750^c \\ 3v_1 - v_3 &= 45690 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

Da die Anzahl der Kohlenstoffatome in diesen Beispielen dieselbe ist, und da die Resultate als Differenzen zwischen der Bildungswärme von Verbindungen mit gleichem Kohlenstoffgehalt entstehen, so werden dieselben nicht von der Wärmetönung beim Uebergang des Kohlenstoffs aus dem festen in den gasförmigen Zustand abhängen.

Um über die Grösse der letztgenannten Wärmetönung, die Vergasungswärme des Kohlenstoffs, Aufschluss zu erhalten, wollen wir die Verbrennungswärme derjenigen Kohlenwasserstoffe vergleichen, deren Molecüle eine gleich grosse Anzahl von Wasserstoffatomen, aber eine ungleich grosse Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten.

Drei Molecüle Methan und 2 Molecüle Aethan enthalten je 12 Atome Wasserstoff; die Verbrennungswärme ist für

$3\,CH_4$	635790^c
$2\,C_2H_6$	740880
Unterschied	105090^c

Dieser Unterschied entspricht nun der Verbrennungswärme für 1 Atom Kohlenstoff, wenn dasselbe als Bestandtheil eines gasförmigen Körpers verbrennt, jedoch noch um die Wärmetönung vermindert, welche zur Aufhebung der beiden einfachen Bindungen der beiden Molecüle Aethan verwendet ist; wird nun die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs als Bestandtheil einer gasförmigen Verbindung mit $2k$ bezeichnet, dann ist

$$2k = 105090^c + 2v_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

Vergleichen wir ferner die Verbrennungswärme eines Molecüls Methan und eines Molecüls Aethylen mit einander, dann ist

C_2H_4	333350^c
CH_4	211930
Unterschied	121420^c.

Dieser Unterschied stellt ebenso wie oben die Verbrennungswärme eines Atoms Kohlenstoff dar, aber minus der Wärmemenge, die zur Aufhebung der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome des Aethylens erforderlich ist; demnach wird

$$2\,k = 121420^c + v_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Wenn wir nun schliesslich die Verbrennungswärme von 2 Molecülen Acetylen mit derjenigen eines Molecüls Methan vergleichen, dann ist

$2 . C_2H_2$	620900^c
$C\,H_4$	211930
Unterschied	408970^c

Zwischen den Bestandtheilen zweier Molecüle Acetylen und einem Molecül Methan ist ein Unterschied von drei Atomen Kohlenstoff vorhanden. Der Unterschied der Verbrennungswärme entspricht demnach der Verbrennungswärme dreier Atome Kohlenstoff, aber um die Wärmetönung vermindert, welche zur Aufhebung der beiden dreifachen Bindungen der Kohlenstoffatome der zwei Molecüle Acetylen nöthig ist; wenn der gefundene Werth durch 3 dividirt wird, so erhält man

$$2\,k = 136320^c + \tfrac{2}{3} v_3 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Wir haben nun für die Verbrennungswärme eines Atoms Kohlenstoff, wenn derselbe als Bestandtheil einer gasförmigen Verbindung zugegen ist und Kohlensäure bildet, folgende Werthe erhalten:

$$2\,k \begin{cases} = 105090^c + 2\,v_1 \\ = 121420 \;\; + \;\; v_2 \\ = 136320 \;\; + \tfrac{2}{3} v_3 \end{cases}$$

Aus der Vergleichung dieser Werthe mit der direkten Messung der Verbrennungswärme des festen Kohlenstoffs lässt sich auf die Grösse der Wärmemenge schliessen, durch welche ein Atom Kohlenstoff in den Zustand versetzt wird, in dem er sich als Bestandtheil eines gasförmigen Körpers befindet.

Nach den Versuchen von Favre und Silbermann ist die Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffs 96960^c; wenn zu diesem Werthe diejenige Wärmemenge addirt wird, welche zur Vergasung des Kohlenstoffs erforderlich ist, und die wir mit *d*

bezeichneten, dann wird die Summa gleich der oben (5), (6) und (7) gefundenen Verbrennungswärme des Kohlenstoffs als Bestandtheil eines gasförmigen Körpers; folglich wird

$$\begin{aligned} 96960^c + d &= 105090^c + 2\,v_1 \\ &= 121420 + v_2 \quad \ldots\ldots\ldots (8) \\ &= 136320 + \tfrac{2}{3} v_3. \end{aligned}$$

Wäre nun die Grösse der Wärmetönung, welche der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome entspricht, bekannt, dann liesse sich der Werth von d berechnen. Leider ist es aber unmöglich, selbst wenn die Verbrennungswärme aller Kohlenwasserstoffe bekannt wäre, aus diesen vielen Werthen mehr als 4 Endgleichungen zur Berechnung der 5 unbekannten Grössen v_1, v_2, v_3, r und d aufzustellen. Eine exakte Lösung der Aufgabe, den numerischen Werth dieser Fundamentalgrössen zu finden, ist demnach unmöglich, und die Hypothese muss der Berechnung zu Hülfe kommen.

Nun unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass das Vermögen der Kohlenstoffatome sich gegenseitig zu binden und Verbindungen zu bilden, die sowohl hoher Temperatur als der Einwirkung kräftiger Agentien widerstehen, auf eine wahre Affinität zwischen den Atomen begründet, und dass eine solche Verknüpfung der Kohlenstoffatome von einer Entbindung von Energie begleitet ist. Sehr wahrscheinlich ist es, dass die einfache und sogenannte doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome unter einer Wärmeentwicklung vor sich geht, weil Kohlenwasserstoffe, die nur einfache und doppelte Bindungen enthalten, sehr widerstandsfähig sind; weniger einleuchtend ist, ob der sogenannten dreifachen Bindung eine Wärmeentwicklung entspricht, um so mehr weil schon die Formeln (4) Seite 104 darauf hindeuten, dass die Wärmetönung der dreifachen Bindung eine geringere ist als diejenige der einfachen oder der doppelten Bindung.

Die Verbrennungswärme des gasförmigen Kohlenstoffs, oder genauer diejenige eines als Bestandtheil einer gasförmigen Verbindung auftretenden Kohlenstoffatoms, muss demnach grösser als die beiden ersten Werthe der Formel (8), d. h. grösser als 105090^c und 121420^c, und wahrscheinlich nicht weit von dem dritten Werthe 136320^c entfernt sein.

Die Verbrennung des Kohlenstoffs kann bekanntlich in zwei Phasen geschehen, indem sich erst Kohlenoxyd und später Kohlensäure bildet. Der Verbrauch von Sauerstoff ist für jede dieser Verbrennungen ein Atom auf ein Atom Kohlenstoff. Die Wärmemenge, welche bei diesen beiden Processen entwickelt wird, ist verschieden, und ebenso auch der Verbrennungsprocess; denn im ersten wird das Kohlenstoffatom aus dem festen Zustande in den gasförmigen übergeführt, während bei der zweiten Verbrennung das Kohlenstoffatom schon vor der Verbrennung Bestandtheil eines gasförmigen Körpers, des Kohlenoxyds, war.

Die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds ist bei constantem Druck nach meinen unten folgenden Untersuchungen 67960^c; wenn nun die Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffs wie oben gleich 96960^c gesetzt wird, so muss der Unterschied dieser beiden Werthe, d. h. 29000^c, diejenige Wärmemenge ausdrücken, welche bei der Bildung eines Molecüls Kohlenoxyd aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Sauerstoff auftritt. Die Wärmemenge bei der Aufnahme des ersten und des zweiten Sauerstoffatoms sind nun nicht unmittelbar vergleichbar; wenn aber die erstere um die Vergasungswärme des Kohlenstoffatoms oder um d vermehrt wird, sind beide Verbrennungsphänomene auf diejenigen des gasförmigen Zustandes der Körper zurückgeführt, und man hat dann

für das erste Atom Sauerstoff . . $29000^c + d$
" " zweite " " . . 67960.

Zur Beurtheilung der wahrscheinlichen Grösse der Vergasungswärme d wollen wir die hier gefundenen Werthe der partiellen Verbrennungswärme mit der oben aus der Formel (8) folgenden Summe dieser beiden Werthe vergleichen; der dritte der dort gefundenen Ausdrücke führt zur Formel:

$$29000^c + d + 67960^c = 136320^c + \tfrac{2}{3} v_3 \quad \ldots\ldots \quad (9)$$

Ein Blick auf diese Formel zeigt, dass die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlensäure, 67960^c, sehr nahe die Hälfte derjenigen Wärmemenge, 136320^c, ist, welche nur um $\tfrac{2}{3}.v_3$ von der Verbrennungswärme des gasförmigen Kohlenstoffs abweicht. Wäre die Wärmetönung bei der sogenannten dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome oder v_3 eine geringe

Grösse, dann müsste zweifellos die Wärmetönung, welche bei der Verbindung des gasförmigen Kohlenstoffatoms mit Sauerstoff zu Kohlensäure sich entwickelt, als gleich gross für beide Sauerstoffatome angenommen werden.

Eine Stütze für die Annahme, dass beide Sauerstoffatome, welche sich mit einem Atom Kohlenstoff zu Kohlensäure verbinden, eine gleich grosse Wärmeentwicklung geben würden, wenn das Kohlenstoffatom schon vor Beginn der Vereinigung mit Sauerstoff als gasförmiger Körper existirte, erhält man durch die Betrachtung der Oxydationswärme des Zinns. Dieser Körper bietet nämlich viele Analogien mit dem Kohlenstoff dar; Kohlenstoff (Graphit), Silicium, Zinn und Zirkonium besitzen Atomvolume, welche Multipla einer gemeinschaftlichen Constanten sind, nämlich

$$\begin{aligned} C \,.\; 5{,}45 &= 1 \,.\, 5{,}45 \\ Si \,.\, 11{,}24 &= 2 \,.\, 5{,}62 \\ Sn \,.\, 16{,}19 &= 3 \,.\, 5{,}40 \\ Zr \,.\, 21{,}55 &= 4 \,.\, 5{,}39. \end{aligned}$$

Ausserdem bildet Zinn ebenso wie Kohlenstoff zwei Oxyde, RO und RO_2, und zwei den Chlorkohlenstoffen entsprechende Chlorverbindungen; ferner haben die der höheren Oxydationsstufe entsprechenden Schwefelverbindungen der beiden Körper den Charakter als Anhydride von Sulfosäuren. Nun ist nach meinen Untersuchungen (vergl. Band 3) die Wärmeentwicklung der Oxydation des Zinns

$$\begin{aligned} (Sn, O\;,\; H^2O) &= \;\;68090^c \\ (Sn, O^2, 2\,H^2O) &= 133490; \end{aligned}$$

sie ist demnach angenähert das Doppelte für Zinnsäure als für Zinnoxyd, d. h. die beiden Sauerstoffatome geben eine gleich grosse Wärmemenge. Selbstverständlich übt der Umstand, dass die Produkte hier feste Körper sind, einen Einfluss auf das einfache Verhältniss, welches wahrscheinlich erst, wenn alle Körper im gasförmigen Zustande wären, sich in voller Schärfe herausstellen würde. Dieser Einfluss kann aber bei der Oxydation des Zinns nur gering sein, weil sowohl das erste als das zweite Sauerstoffatom vom gasförmigen Zustande in den festen übergeführt wird. Bemerkenswerth ist, dass die Oxydationswärme des Zinns sich derjenigen des Kohlenstoffs sehr nähert.

Angenommen nun, dass die beiden Sauerstoffatome, welche sich mit einem Atom Kohlenstoff zu Kohlensäure verbinden, eine gleich grosse Entbindung von Energie bewirken, und dass die scheinbare ungleich grosse Wärmeentwicklung bei der Aufnahme des ersten und zweiten Sauerstoffatoms vom Uebergang des Kohlenstoffs aus dem festen in den gasförmigen Zustand herrührt, so können wir aus den gegebenen Zahlen sowohl diesen Werth als alle übrigen Constanten der obigen Formeln berechnen.

VI.

Der numerische Werth der dynamischen Constanten des Kohlenstoffs.

Als dynamische Constanten des Kohlenstoffs betrachte ich diejenigen Grössen, von welchen die Wärmetönung der Bildung und Zersetzung der Kohlenstoffverbindungen abhängig ist.

Erstens gehört hierher die Vergasungswärme des Kohlenstoffs, welche wir oben mit d bezeichnet haben, — ferner die gegenseitige Affinität der Kohlenstoffatome, d. h. die der verschiedenen Bindungsart der Kohlenstoffatome entsprechende Wärmetönung, — wir haben oben mit v_1, v_2 und v_3 die Wärmetönung der einfachen, doppelten und dreifachen Bindung bezeichnet, — und schliesslich die der Affinität des Kohlenstoffs zu den übrigen Bestandtheilen der Verbindung entsprechende Wärmetönung; sie ist oben für ein Atom Wasserstoff und Sauerstoff durch r und k bezeichnet.

Um nun die Abhängigkeit der Wärmetönung bei der Bildung der Kohlenstoffverbindungen von solchen Constanten darzulegen, und um die Aufgabe nicht von Anfang an in unnöthiger Weise zu compliciren, habe ich die Affinität des Wasserstoffs zum Kohlenstoff in den Kohlenwasserstoffen für alle Wasserstoffatome als gleich angenommen. Die Untersuchung führt dann zu dem Resultat, dass die der Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff

entsprechende Wärmetönung ebenfalls für beide Atome Sauerstoff der Kohlensäure gleich gross ist, und dass die Ursache des scheinbaren Unterschieds zwischen der Bildungswärme des Kohlenoxyds und der Wärmetönung der Verbrennung desselben bei der Aufnahme des zweiten Sauerstoffatoms in der Vergasungswärme des Kohlenstoffs zu suchen ist.

Um nun den numerischen Werth der dynamischen Constanten des Kohlenstoffs zu berechnen, kann man den folgenden Weg einschlagen. Die Bildungswärme des Kohlenoxyds beträgt nach dem oben Mitgetheilten bei constantem Druck 29000^c; da aber bei der Bildung dieses Körpers eine Ausdehnung von $\frac{1}{2}$ Molecularvolumen stattfindet, so muss man den Werth um $\frac{m}{2}$ oder 290 Wärmeeinheiten vermehren um die Verbrennungswärme bei constantem Volumen zu erhalten. Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs, d. h. die Bildungswärme der Kohlensäure ist dieselbe für constanten Druck und constantes Volumen; ich benutze den von Favre und Silbermann gefundenen Werth 96960^c. Nun ist

$$[C, O] = 29290^c = -d + k$$
$$[C, O^2] = 96960 = -d + 2k,$$

und hieraus folgt

$$k = 67670^c$$
$$d = 38380,$$

d. h. die Vergasungswärme beträgt für ein Atom Kohlenstoff 38380^c, und jedes Atom Sauerstoff, welches sich mit Kohlenstoff im gasförmigen Zustande verbindet, giebt eine Wärmeentwicklung von 67670^c.

Nachdem d oder die Vergasungswärme des Kohlenstoffs bekannt ist, folgen die übrigen Constanten aus der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe bei constantem Volumen:

$$\text{Methan} \quad 21170^c = -d + 4r \ldots\ldots (1)$$
$$\text{Aethan} \quad 27400 = -2d + 6r + v_1 \ldots\ldots (2)$$
$$\text{Aethylen} \quad -3290 = -2d + 4r + v_2 \ldots\ldots (3)$$
$$\text{Acetylen} \quad -48170 = -2d + 2r + v_3 \ldots\ldots (4)$$
$$\text{Benzol} \quad -2270 = -6d + 6r + 9v_1 \ldots\ldots (5)$$

Die Gleichung (1) giebt den Werth von r, derjenige von v_1, v_2 und v_3 folgt dann aus den Gleichungen 2, 3 und 4; eine andere

Reihe von Werthen findet man durch Benutzung der Gleichungen (2), (3), (4) und (5). Die berechneten Werthe sind folgende:

Gleichungen	r	v_1	v_2	v_3
1, 2, 3 und 4	14887°	14835°	13920°	— 1185°
2, 3, 4 und 5	14780	15480	14350	— 970
1 und 5		15409		

Zu einer genaueren Bestimmung der fraglichen Werthe müsste die Verbrennungswärme einer grösseren Anzahl von Körpern als Grundlage dienen. Hier handelt es sich aber hauptsächlich um die Darlegung des allgemeinen Charakters dieser Grössen; wir können deshalb die Mittelwerthe der beiden Angaben benutzen, nur für v_1 ist zu bemerken, dass der Werth 14835°, welcher aus dem nur eine einfache Bindung enthaltenden Aethan abgeleitet ist, ein geringeres Zutrauen als die anderen Angaben verdient, die sich auf eine Differenz von 8 und 9 einfachen Bindungen stützen; es ist daher gerechtfertigt den Mittelwerth gleich 15350° zu setzen. Der etwaige Werth der dynamischen Constanten des Kohlenstoffs ist nunmehr

$$d = 38380^c$$
$$k = 67670$$
$$r = 14830$$
$$v_1 = 15350$$
$$v_2 = 14130$$
$$v_3 = -1080.$$

Aus diesen Werthen kann die Bildungswärme der Verbindungen bei constantem Drucke nach der Formel Seite 101 berechnet werden, und wenn diese von der Verbrennungswärme der Bestandtheile abgezogen wird, so folgt die Verbrennungswärme der Körpers. Eine Vergleichung der in dieser Art berechneten mit der aus den Verbrennungsversuchen folgenden Verbrennungswärme ist in der folgenden Tabelle enthalten.

	Berechnung	Versuch
$C\,H_4$	212160°	211930°
C_2H_6	370270	370440
C_2H_4	333370	333350
C_2H_2	310460	310450
C_6H_6	788830	787950

Diese grosse Uebereinstimmung der berechneten und gefundenen Werthe würde ziemlich unwesentlich sein, wenn nicht eine ähnliche Uebereinstimmung sich für viele andere Körper nachweisen liesse; dass aber eine solche allgemeine Anwendung der gefundenen Constanten stattfinden kann, werde ich in den Specialuntersuchungen über die organischen Körper im vierten Bande nachweisen.

Die oben mitgetheilten Werthe der Constanten erläutern das allgemeine Verhalten des Kohlenstoffs in befriedigender Weise; wir haben gefunden:

1) dass die Ueberführung des Kohlenstoffs in den gasförmigen Zustand einen grossen Aufwand von Wärme, 38380° für jedes Atom verlangt;

2) dass die Affinität des Wasserstoffs zum Kohlenstoff positiv ist, und einer Wärmemenge von etwa 14830° für jedes Atom Wasserstoff gleich ist; sie ist demnach grösser als diejenige des Wasserstoffs zum Chlor;

3) dass die gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet ist, so lange sie als eine einfache oder sogenannte doppelte Bindung zu betrachten ist; sie beträgt dann resp. 15350° und 14130°, ist demnach derjenigen des Wasserstoffs zum Kohlenstoff an Grösse fast gleich;

4) dass dagegen Kohlenstoffatome, die mit einander durch eine sogenannte dreifache Bindung verknüpft sind, in der That nur lose an einander haften, denn die Bindungswärme ist alsdann fast Null; die Berechnung giebt sogar einen negativen Werth.

Wir haben oben gesehen, dass das Benzol mit seinen 9 einfachen Bindungen sich ganz den anderen Kohlenwasserstoffen anschliesst; wollte man dagegen 3 einfache und 3 doppelte Bindungen annehmen, so würde die Verbrennungswärme durch die Berechnung sich um 49710° höher als der experimentell gefundene Werth herausstellen, und würde die Abweichung über 6 Procent betragen.

E. Rückblick auf die Untersuchung über die Wasserstoffverbindungen der Metalloide.

Die Wärmetönung bei der Bildung der besprochenen Wasserstoffverbindungen der Metalloide aus ihren Elementen, wenn alle Körper in dem Aggregatzustande angenommen werden, in welchem sie bei etwa 18° C. und normalem Druck sich befinden, ist in abgerundeten Zahlen in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Reaction	Wärmetönung bei 18° C.
(H , Cl)	22000°
(H , Br)	8440
(H , J)	− 6040
(H^2, O)	+ 68360
(H^2, S)	4740
(H^3, N)	11890
(H^4, C)	21750
(H^6, C^2)	28560
(H^4, C^2)	− 2710
(H^2, C^2)	− 48170
(H^6, C^6)	− 1110
(H^2, O^2, Aq)	+ 45300
(H^3, N, O, Aq)	24290

Die beiden letzten, Wasserstoffhyperoxyd und Hydroxylamin, sind in wasserfreiem Zustande nicht bekannt, und die Bildungs-

wärme derselben bezieht sich deshalb auf die wässrige Lösung dieser Körper.

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, dass die Wärmetönung bei der Bildung des gesättigten, ein Atom des Metalloids enthaltenden Moleculs am grössten für Sauerstoff ist, dann folgt Chlor, Kohlenstoff, Stickstoff, Brom, Schwefel und Jod, nämlich:

H_2O	68360^c
HCl	22000
H_4C	21750
H_3N	11890
HBr	8440
H_2S	4740
HJ	—6040.

Diese Werthe sind aber von verschiedenen Nebenwirkungen beeinflusst, welche das Resultat der unmittelbaren Vergleichung trügerisch machen. Erstens ist eins der Produkte, das Wasser, ein tropfbar flüssiger Körper, während die übrigen Verbindungen gasförmige sind; ferner sind Brom, Schwefel, Jod und Kohlenstoff als resp. flüssige und feste Körper reagirend gedacht, während die übrigen Bestandtheile der Verbindungen gasförmige Körper sind. Nun kann man in der oben schon besprochenen Weise für die Wasserstoffverbindungen des Sauerstoffs, des Broms, Jods und Schwefels mit hinlänglicher Zuverlässigkeit diejenige Wärmetönung berechnen, welche bei der Bildung dieser Körper eintreten würde, wenn sowohl alle Bestandtheile, als auch die gebildeten Verbindungen als normale gasförmige Körper bei der Temperatur t der Reaction zugegen wären. Man findet alsdann

für H_2O	$57903^c + 1{,}6\,t$
HCl	$21984 + 0{,}9\,t$
HBr	$12244 + 0{,}9\,t$
H_3N	$11792 + 5{,}0\,t$
H_2S	$8942 + 1{,}9\,t$
HJ	$-605 + 0{,}9\,t$.

Bei der Bildung mehrerer dieser Verbindungen findet eine Contraction statt, und für diese gelten die gefundenen Werthe nur für den Fall, dass der Process bei constantem Druck vor sich

geht. Bei der Contraction wird die wahre Reactionswärme vermehrt, und zwar um 543^c $(1 + \alpha t)$ für jedes verschwindende Molecularvolumen. Bei der Bildung eines Molecüls Wasser und Schwefelwasserstoff beträgt die Contraction $\frac{1}{2}$ Molecularvolumen, bei der Bildung von Ammoniak dagegen 1 Volumen. Um die Bildungswärme bei constantem Volumen zu finden, mussten demnach die entsprechenden Werthe von jenen abgezogen werden. Man findet so für gasförmige Körper bei constantem Volumen

für H_2O	$57632^c + 0{,}6\,t$
HCl	$21984 + 0{,}9\,t$
HBr	$12244 + 0{,}9\,t$
H_3N	$11249 + 3{,}0\,t$
H_2S	$8671 + 0{,}9\,t$
HJ	$-605 + 0{,}9\,t$.

Die Zahlen der Tabelle geben die Wärmetönung bei der Bildung des Molecüls; da aber eine ungleich grosse Anzahl Wasserstoffatome in den verschiedenen Molecülen enthalten ist, resp. 1, 2 und 3 Atome, so bilden die Zahlen keinen unmittelbaren Ausdruck für die Wärmetönung bei der Verbindung einer gleichen Wasserstoffmenge mit verschiedenen Körpern. Wir wollen deshalb die Tabelle so umändern, dass sie die Wärmetönung angiebt, welche einem mit verschiedenen Körpern verbundenen Molecül Wasserstoff entspricht. Mit einem Molecül Wasserstoff giebt bei Null Grad

Sauerstoff	57632^c
Chlor	43968
Brom	24488
Stickstoff	7499
Schwefel	8671
Jod	— 1210.

Unter diesen Metalloiden hat demnach nur Sauerstoff, Chlor und Brom eine beträchtliche Affinität zum Wasserstoff, für Stickstoff und Schwefel ist sie nur gering und für Jod sogar negativ. Demzufolge werden auch die Verbindungen der drei letzten Körper leicht bei erhöhter Temperatur zersetzt; dagegen ist die Zer-

setzung beim Bromwasserstoff nur gering, und bei dem Chlorwasserstoff und dem Wasser tritt sie erst bei sehr hoher Temperatur ein.

Aus den obenstehenden Zahlen erklärt sich auch das Verhalten der Metalloide zu den Wasserstoffverbindungen. Der Sauerstoff zersetzt alle Verbindungen unter Bildung von Wasser. Chlor zersetzt den Wasserdampf nicht, dagegen aber die übrigen Verbindungen; Brom zersetzt die Verbindungen des Stickstoffs, des Schwefels und des Jods, und Schwefel den Jodwasserstoff.

Nicht ohne Interesse ist eine Vergleichung der Differenz der Bildungswärme analoger Verbindungen, wie Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff. Man findet:

$$(H^2, Cl^2) - (H^2, J^2) = 45178^c = 7 . 6454^c$$
$$(H^2, Cl^2) - (H^2, Br^2) = 19480 = 3 . 6493$$
$$(H^2, Br^2) - (H^2, J^2) = 25698 = 4 . 6425.$$

Sollte diese Erscheinung blos eine zufällige sein, und nicht vielmehr darauf hinweisen, dass diese Differenzen Multipla einer constanten Grösse sind?

Um die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe mit derjenigen der besprochenen Verbindungen vergleichen zu können, muss man berücksichtigen, dass der Kohlenstoff ein fester Körper ist. Die einfachste und gesättigte Verbindung des Kohlenstoffs, das Methan, bildet sich aus amorphem Kohlenstoff und Wasserstoff unter einer Wärmeentwicklung von 21750^c bei constantem Druck. Nun haben wir aber gezeigt, dass es höchst wahrscheinlich ist, dass der Kohlenstoff eine bedeutende Wärmemenge beim Uebergang in den gasförmigen Zustand bindet, nämlich auf 1 Atom 38380^c (vergl. Seite 112). Demnach würde die Verbindung von Wasserstoff mit gasförmigem Kohlenstoff von einer Wärmeentwicklung von 60130^c bei constantem Druck, und 59550^c bei constantem Volumen begleitet sein. Die Wärmetönung bei der Bildung des Methans übersteigt alsdann die des Wasserdampfs, wenn man diejenige eines Molecüls der beiden Verbindungen vergleicht. Da aber das Methan 4 Atome

Wasserstoff, das Wasser dagegen nur 2 enthält, so wird 1 Molecül Wasserstoff bei der Verbindung

mit Kohlenstoff 29775ᶜ
„ Sauerstoff 57632

entwickeln, wenn die Bestandtheile und die Produkte als gasförmige Körper angenommen werden. Die Wärmeentwicklung wird demnach auf 1 Molecül Wasserstoff, welches sich mit gasförmigem Kohlenstoff verbindet, etwa nur die Hälfte derjenigen, welche bei der Verbindung desselben mit Sauerstoff eintreten würde; sie ist gleichfalls kleiner als diejenige des Chlors, aber grösser als diejenige des Broms und der andern Metalloide.

Die grosse Stabilität des Methans stimmt gut mit der hohen Bildungswärme desselben überein; bekanntlich wird Methan ebensowenig wie Wasserdampf oder Chlorwasserstoff in der Glühhitze zersetzt, während diese Zersetzung bei den übrigen, eine geringere Bildungswärme besitzenden Wasserstoffverbindungen stattfindet.

In Bezug auf die Affinität zum Wasserstoff, wie sie aus der Bildungswärme hervorgeht, ordnen sich also die Metalloide in folgender Reihe: Sauerstoff, Chlor, Kohlenstoff, Brom, Schwefel, Stickstoff und Jod. —

Die Wärmetönung der Absorption der Wasserstoffverbindungen durch Wasser weist grosse Verschiedenheiten auf; wir fanden bei etwa 18° C. und unter normalem Druck

für	1	Molecül	Wasserdampf	10482ᶜ
„	1	„	Chlorwasserstoff	17314
„	1	„	Bromwasserstoff	19936
„	1	„	Jodwasserstoff	19207
„	1	„	Ammoniak	8435
„	1	„	Schwefelwasserstoff	4560.

Die erste Grösse ist die latente Wärme des Wasserdampfes bei etwa 18°. Die übrigen Werthe stimmen gut mit dem Verhalten der entsprechenden Wasserstoffverbindungen zum Wasser überein. Für diejenige der drei Haloide ist die Absorptionswärme sehr hoch; wir fanden aber die wahrscheinliche Ursache derselben in der Bildung eines Hydrats bei der Absorption; die

Trennung der absorbirten Körper vom Wasser durch Erwärmung wird durch die Hydratbildung verhindert. Gering ist dagegen die Absorptionswärme für Ammoniak und Schwefelwasserstoff, die kein Hydrat in der Lösung bilden, und die dann auch leicht durch Erwärmung ausgetrieben werden.

Die Wärmetönung der Bildung der Wasserstoffverbindungen in wässriger Lösung bei 18° C. ist in der folgenden Tabelle enthalten:

$$(H^2, O, Aq) = 68357^c$$
$$(H^2, Cl^2, Aq) = 78630$$
$$(H^2, Br^2, Aq) = 56752$$
$$(H^2, J^2, Aq) = 26342$$
$$\tfrac{2}{3}(H^3, N, Aq) = 13548$$
$$(H^2, S, Aq) = 9300.$$

Die Werthe sind alle auf 1 Molecül Wasserstoff bezogen und können demnach direkt mit einander verglichen werden. Man sieht, dass in dieser Zusammenstellung der Jodwasserstoff seinen Platz zwischen dem Bromwasserstoff und dem Ammoniak findet, was von seiner grossen Absorptionswärme, die weit diejenige der beiden folgenden Körper übertrifft, verursacht wird. In Uebereinstimmung mit der geänderten Bildungswärme ist auch die Reaction zwischen Jod, Schwefel und Wasserstoff in wässriger Lösung eine andere als diejenige im wasserfreien Zustande der Körper; während Schwefel das Jodwasserstoffgas zersetzt, wird in wässriger Lösung Schwefelwasserstoff durch Jod zersetzt. —

Ausser den eigentlichen Wasserstoffverbindungen haben wir auch die diesen sich anschliessenden Verbindungen Wasserstoffhyperoxyd und Hydroxylamin untersucht. Für den ersten Körper fanden wir

$$(H^2, O^2, Aq) = 45300^c.$$

Die Bildungswärme des Wassers beträgt in runder Zahl 68360°, und so würde demnach die direkte Oxydation des Wassers zu Hyperoxyd von einer Wärmeabsorption

$$(H^2O, O, Aq) = -23060^c$$

begleitet sein; diese Reaction findet aber bekanntlich nicht statt, im Gegentheil zersetzt sich das Wasserstoffhyperoxyd unter Abgabe

der Hälfte seines Sauerstoffs und mit einer Wärmeentwicklung von 23060c für jedes ausgeschiedene Sauerstoffatom.

Für das Hydroxylamin fanden wir die Bildungswärme

$$(N, H^3, O, Aq) = 24290^c,$$

während sie für ein Molecül Ammoniak in wässriger Lösung 20320c ausmacht. Die Aufnahme des Sauerstoffatoms des Hydroxylamins ist demnach von einer geringen Wärmeentwicklung, 3970c, begleitet; ob dieselbe irgend welchen Aufschluss über die Constitution des Hydroxylamins geben kann, werden wir später untersuchen.

Sauerstoffverbindungen

der

Metalloide.

Von den Sauerstoff enthaltenden Verbindungen der Metalloide habe ich im vorhergehenden Abschnitte schon Wasser, Wasserstoffhyperoxyd und Hydroxylamin als Wasserstoffverbindungen besprochen; im folgenden Abschnitte werden nun meine weiteren Untersuchungen über die Sauerstoffverbindungen mitgetheilt. Die erste Gruppe bilden die Hydroxylsäuren des Chlors, des Broms und des Jods, und von diesen habe ich unterchlorige Säure und Chlorsäure, unterbromige Säure und Bromsäure, Jodsäure und Ueberjodsäure untersucht. Die zweite Gruppe enthält sämmtliche Oxyde und Säuren des Stickstoffs, nämlich Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd und Stickstoffdioxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure. In der dritten Gruppe behandle ich die Säuren und Oxyde des Phosphors, Arsens, Antimons und Wismuths; diese Gruppe umfasst unterphosphorige Säure, phosphorige Säure und Orthophosphorsäure, arsenige Säure und Arsensäure, Antimonoxyd, Antimonsäure und Wismuthoxyd. Die vierte Gruppe ist diejenige der Säuren des Schwefels, Selens und Tellurs, und zwar wird in derselben dithionige Säure, Dithionsäure und Tetrathionsäure, schweflige Säure und Schwefelsäure, selenige Säure und Selensäure, tellurige Säure und Tellursäure Gegenstand der Untersuchung.

Schliesslich werden im fünften Abschnitte die Kohlenstoffverbindungen: Kohlenoxyd, Oxalsäure und Kohlensäure besprochen werden.

Von den vielen Sauerstoffverbindungen der Metalloide fehlen demnach wesentlich nur diejenige des Siliciums und Bors, sowie diejenigen der selteneren Körper: Titan, Tantal u. s. w. Eine Bestimmung der Oxydationswärme dieser Körper schien mir aber mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, und bezweifelte ich die Möglichkeit durch eine solche Untersuchung hinlänglich genaue Resultate zu erhalten. Aus demselben Grunde habe ich auch einige Oxyde der anderen Metalloide ausser Acht gelassen, weil theils die Reindarstellung derselben nicht gesichert ist, theils die zu Gebote stehenden Zersetzungsmethoden der Körper nicht eine genaue calorimetrische Messung der entsprechenden Wärmephänomene gestatten.

Bei meinen Untersuchungen habe ich stets so weit wie möglich die Regel befolgt, nur mit Körpern von genau bekannter Zusammensetzung zu arbeiten und unter denselben nur diejenigen auszuwählen, welche sich in hinlänglicher Reinheit darstellen lassen und solchen Umsetzungen unterworfen werden können, dass eine genaue calorimetrische Untersuchung derselben stattfinden kann; die hier zu besprechenden 31 Sauerstoff enthaltenden Verbindungen der Metalloide dürften aber wohl ein hinlänglich übersichtliches Bild des Verhaltens des Sauerstoffs zu den Metalloiden bieten.

A. Sauerstoffverbindungen des Chlors, des Broms und des Jods.

I.

Unterchlorige Säure.

(Aus Pogg. Annal. Bd. 151, Seite 195 ff., und Journ. f. prakt. Chem. [2], Bd. 11, Seite 133.)

1. Zersetzbarkeit der Alkali enthaltenden Lösungen der unterchlorigen Säure.

Die Lösung der unterchlorigen Säure wurde durch Absorption von gasförmigem Anhydrid der Säure in Wasser dargestellt. Eine solche Lösung, die 200 Molecüle Wasser auf jedes Molecül Cl O H enthält, ebenso wie die stärker verdünnten Lösungen, hält sich mehrere Tage völlig unverändert. Ebenso constant sind Lösungen der Säure in Natronhydrat, wenn ein Ueberschuss an Natronhydrat zugegen ist; dagegen zersetzen Lösungen von unterchlorigsaurem Natron, wenn ein Ueberschuss der Säure zugegen ist, sich so schnell, dass man die Zersetzung von Stunde zu Stunde beobachten kann. Die Concentration der Lösungen wurde durch Titriren mit Zinnchlorür und übermangansaurem Kali festgestellt; die Methode ist sehr genau, wenn man, wie ich stets verfahre, die Quantität der benutzten Flüssigkeiten nicht durch Messen, sondern durch Wägen bestimmt, und kein freien Sauerstoff enthaltendes Wasser benutzt. Da es nicht ohne

Interesse ist, diesen Unterschied in der Stabilität der unterchlorigen Säure durch Zahlen ausgedrückt zu sehen, gebe ich hier einige Daten.

Eine Lösung von reiner unterchloriger Säure zeigte gleich nach der Darstellung die Stärke Cl O H Aq = 6994, d. h. dass 6994 Grm. der Lösung 1 Molecül Cl O H enthalten, wenn H = 1 Grm. angenommen wird. Diese Säure zeigte durch wiederholtes Titriren folgende Stärke:

gleich	nach 20 Min.	1 Stunde	5 Stunden	1 Tage	2 Tagen	6 Tagen
6994	6985	6977	7000	6999	7001	7120

In zwei Tagen hatte die Säure sich nur um 1 Tausendtheil an Stärke geändert, in sechs Tagen um 2 Procent.

Ganz anders verhält sich die freie Säure enthaltende Lösung von unterchlorigsaurem Natron. Eine Natronlösung von der Stärke Na O H Aq = 7228 Grm. wurde mit Chlor behandelt, und 200 Grm. dieser Lösung hatten 1,52 Grm. Chlor absorbirt, was etwas mehr als anderthalb Atomen Chlor entspricht. Der Titer der Lösung sollte demnach

$$\frac{2 \times 35,46}{1.52} \cdot 201,52 = 9403$$

sein. Die Titrirung gab dagegen

nach 10 Min.	20 Min.	1 Stunde	5 Stunden	1 Tage	2 Tagen
9689	9794	10473	11135	13294	14007

Nach zwei Tagen war die Lösung so stark zersetzt, dass 14007 Grm. derselben nur 1 Molecül Säure zeigten. Da die besprochene Natronlösung, durch Chlor in normales unterchlorigsaures Salz und Chlornatrium umgesetzt, einen Titer von 14527 Grm. geben würde, so hat sich demnach in 2 Tagen fast der ganze Ueberschuss der unterchlorigen Säure zersetzt.

---

2. Bildungswärme der unterchlorigen Säure und deren Anhydrid.

Die Wärmetönung bei der Bildung der unterchlorigen Säure wurde nach zwei Methoden bestimmt; einerseits

wurde die Säure gebildet durch Reaction von Chlor auf Natron, andererseits wurde die Säure zersetzt durch Reaction auf Jodwasserstoff, alles in wässriger Lösung.

a) Die Bildung der Säure. Bei der Reaction von Chlor auf Natron bildet sich unterchlorigsaures Natron und Chlornatrium nach der Formel

$$2\,NaOH + 2\,Cl = NaCl + NaOCl + H_2O.$$

Diese Reaction ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$(2\,NaOH\,Aq, 2\,Cl) = \begin{cases} (Cl, H, Aq) + (Cl, O, H, Aq) - (H^2, O) \\ \quad + (NaOH\,Aq,\ ClH\,Aq), \\ \quad + (NaOH\,Aq,\ ClOH\,Aq). \end{cases}$$

Von den Reactionen der rechten Seite der Gleichung ist die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs und des Wassers, wie auch die Neutralisationswärme des Chlornatriums und diejenige des unterchlorigsauren Natrons nach meinen Untersuchungen schon bekannt; die Wärmetönung bei der Reaction von Chlor auf unterchlorigsaures Natron folgt aus den Versuchen Seite 128, und wir haben alsdann für die Berechnung des unbekannten Gliedes (Cl, O, H, Aq) folgende Werthe zu benutzen:

(2 NaOH Aq, 2 Cl)	= 24647°	Versuch	No. 770—72
(NaOH Aq, ClOH Aq)	= 9976	„	No. 467—68
(NaOH Aq, ClH Aq)	= 13740	„	No. 279—81
(Cl, H, Aq)	= 39315	„	No. 710—16
(H^2, O)	= 68357	„	No. 732—34.

Man findet für den gesuchten Werth

$$(Cl, O, H, Aq) = 29973^c.$$

b) Die Zersetzung der unterchlorigen Säure. Wenn Jodwasserstoffsäure und unterchlorige Säure in wässriger Lösung auf einande rreagiren, und von ersterer 2 oder mehr als 2 Molecüle auf 1 Molecül der letzteren zugegen sind, so werden beide Säuren sich gegenseitig zersetzen unter Bildung von Jod, Chlorwasserstoff und Wasser:

$$2\,HJ + ClOH = 2\,J + ClH + H^2O.$$

Die Reactions-Formel ist demnach

$$(\mathrm{Cl\,O\,H\,Aq}, 2\,\mathrm{H\,J\,Aq}) = (\mathrm{Cl}, \mathrm{H}, \mathrm{Aq}) + (\mathrm{H}^2, \mathrm{O}) - (\mathrm{Cl}, \mathrm{O}, \mathrm{H}, \mathrm{Aq}) - 2\,(\mathrm{H}, \mathrm{J}, \mathrm{Aq}).$$

Die Berechnung von (Cl, O, H, Aq) stützt sich in diesem Falle auf die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs, des Wassers und der Jodwasserstoffsäure, und auf die Wärmetönung der Reaction von unterchloriger Säure auf Jodwasserstoffsäure, welche aus den Versuchen Seite 130 hervorgeht. Die zu benutzenden Werthe sind:

(Cl O H Aq, 2 H J Aq)	= 51435^c	Versuch No. 773 — 74
(H, J, Aq)	= 13171	„ No. 726 — 31

und es folgt demnach

$$(\mathrm{Cl}, \mathrm{O}, \mathrm{H}, \mathrm{Aq}) = 29895^c.$$

Dieser aus der Zersetzung der unterchlorigen Säure bestimmte Werth stimmt ganz mit demjenigen, welchen ich oben aus der Bildung derselben Säure abgeleitet habe, und der Mittelwerth

$$(\mathrm{Cl}, \mathrm{O}, \mathrm{H}, \mathrm{Aq}) = \begin{cases} a \;.\;.\;.\; 29973^c \\ b \;.\;.\;.\; 29895 \end{cases}$$
$$\text{Mittel } 29934^c$$

wird der Wahrheit sehr nahe kommen, indem beide Werthe sich auf genau zu messende Wärmetönungen stützen.

Aus den Seite 132 ff. mitgetheilten Versuchen ist die Wärmetönung bei der Lösung des Anhydrids der unterchlorigen Säure in Wasser gleich 9440^c gefunden; d. h.

$$(\mathrm{Cl}^2\mathrm{O}, \mathrm{Aq}) = 9440^c.$$

Aus diesem Werth und der Bildungswärme der unterchlorigen Säure in wässriger Lösung

$$(\mathrm{Cl}, \mathrm{O}, \mathrm{H}, \mathrm{Aq}) = 29934^c$$

folgt die Bildungswärme des Anhydrids nach der Formel

$$(\mathrm{Cl}^2, \mathrm{O}) + (\mathrm{Cl}^2\mathrm{O}, \mathrm{Aq}) + (\mathrm{H}^2, \mathrm{O}) = 2\,(\mathrm{Cl}, \mathrm{O}, \mathrm{H}, \mathrm{Aq}),$$

und zwar wird

$$(\mathrm{Cl}^2, \mathrm{O}) = -17929^c.$$

Wird zu dieser Grösse die Absorptionswärme addirt, so erhält man

$$(Cl^2, O, Aq) = -8489^c.$$

Wir werden diese Werthe weiter unten näher betrachten.

---

3. Experimentelle Beilagen.

a) Reaction von Chlor auf wässrige Natronlösung.

In einen etwa 1,5 Ltr. fassenden Platinkolben, der, wie ich früher beschrieben habe, mit den nöthigen Utensilien versehen ist, wurde eine Natronlösung von der Zusammensetzung

$$NaOHAq = 7228 \text{ Grm.}$$

mit trockenem Chlorgas theilweise gesättigt, so dass ein Ueberschuss an Natron in der Flüssigkeit blieb. Der ganze Apparat wurde vor und nach dem Versuche gewogen, um die absorbirte Chlormenge annähernd zu bestimmen. Die genaue Bestimmung derselben wurde durch Titriren mit Zinnchlorür und übermangansaurem Kali ausgeführt; die Stärke dieser Lösungen war

$$\tfrac{1}{5} . Mn_2O_8K_2Aq = 14734 \text{ Grm.}$$
$$SnCl_6H_4Aq = 6758 \text{ „}$$

Ein willkürliches Gewicht der Zinnlösung wurde mit einer zur vollständigen Oxydation derselben nicht hinreichenden Quantität der durch den Versuch erhaltenen Lösung von unterchlorigsaurem Natron versetzt, und zuletzt die Oxydation durch übermangansaures Kali vollzogen. Das Gewicht dieser drei Quantitäten ist in der folgenden Tabelbe mit α, β und γ bezeichnet. Die Buchstaben der Tabelle haben folgende Bedeutung:

α das Gewicht der Zinnchlorürlösung,
β dasjenige des unterchlorigsauren Natrons,
γ dasjenige des übermangansauren Kalis,
Q die daraus resultirende Concentration der Lösung des unterchlorigsauren Natrons, d. h. wie gross das Gewicht der Flüssigkeit sein muss, um 1 Molecül unterchloriger Säure zu enthalten,
A das Gewicht der Natronlösung,

B das Gewicht des absorbirten Chlors,
a den Wasserwerth der resultirenden Flüssigkeit,
p den Wasserwerth des Calorimeters,
T die Temperatur der Luft,
t_1 diejenige der Natronlösung beim Anfang,
t_2 diejenige derselben beim Schluss der Versuche,
R das Resultat für ein Molecül Chlor.

Die Berechnung geschieht in folgender Weise:

$$Q = \frac{\beta}{\frac{\alpha}{6758} - \frac{\gamma}{14734}}$$

$$R = \frac{a+p}{A+B}(t_2 - t_1)\, Q.$$

(2 Na O H Aq, 2 Cl)

No.	770		771		772	
A	1200,02gr		1201,02gr		1199,90gr	
B	4,92		5,51		5,00	
a	1195		1196		1195	
p	16		16		16	
T	18,0°		18,0°		18,0°	
t_1	17,225		17,000		17,620	
t_2	18,645		18,612		19,050	
α	37,12	30,81	30,89	30,98	31,30	31,02
β	40,38	40,41	40,26	40,17	40,25	40,15
γ	46,52	32,68	28,70	28,86	33,37	32,85
Q	17296	17268	15351	15301	17012	17014
	17282gr		15326gr		17013gr	
R	24666c		24818c		24456c	

Das Mittel dieser drei Versuche ist dann

(2 Na O H Aq, 2 Cl) = 24647c.

b) Reduction der unterchlorigen Säure durch Jodwasserstoffsäure.

Ist ein Ueberschuss von Jodwasserstoff zugegen, so reagiren die beiden Körper so auf einander, dass Jod, Wasser und Chlor-

wasserstoff entstehen; für die Zersetzung eines Molecüls unterchloriger Säure werden 2 Molecüle Jodwasserstoff verbraucht. Um nicht mit freier Jodwasserstoffsäure zu arbeiten, da sich dieselbe ziemlich schnell an der Luft zersetzt, wandte ich ein Gemisch von gleichen Molecülen Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure an. Da die Neutralisationswärme der Chlor- und Jodwasserstoffsäure gleich gross ist, so ändert sich dadurch die Wärmetönung des Processes nicht. Die Lösungen hatten folgende Concentrationen

A . . . ClOHAq = 7461 Grm.
B . . . JK.HClAq = 3810 „

In jedem Versuch wurde $\frac{1}{17}$ Molecül unterchloriger Säure und $\frac{1}{8}$ Molecül Jodkalium benutzt.

Da die Formel für die Berechnung der später folgenden Werthe dieselbe sein wird, so lasse ich hier ihre Ableitung folgen. Bezeichnen wir mit

a das Gewicht der Flüssigkeit A des oberen Behälters,
b das Gewicht der Flüssigkeit B des unteren Behälters,
s_a die specifische Wärme der Flüssigkeit A,
s_c diejenige der gemischten Flüssigkeiten,
t_a die Temperatur der Flüssigkeit A,
t_b die Temperatur der Flüssigkeit B,
t_c die Temperatur der entstehenden Mischung,

so wird die im Calorimeter entwickelte Wärme, wenn der zu untersuchende Process bei der Temperatur t_b stattfindet,

$$(t_b - t_a)\, a \,.\, s_a + (t_c - t_b)\,(a + b)\, s_c.$$

Hierzu addirt sich noch die Erwärmung des Behälters, in welchem die Mischung stattfindet. Ist der Wasserwerth des Behälters p, so ist diese Grösse

$$(t_c - t_b)\; p.$$

Wenn nun in jedem Versuche $\frac{1}{n}$ Molecül der fraglichen Substanz (hier der unterchlorigen Säure) reagirt, so wird die Wärmetönung für das Molecül berechnet zu

$$R = (t_b - t_a)\, n \,.\, a \,.\, s_a + (t_c - t_b)\, n\, [(a + b)\, s_c + p] \quad . \; . \; (1)$$

Da t_b und t_a immer nahe an einander liegen — es sind die Temperaturen der zu mischenden Flüssigkeiten — so wird das zweite Produkt den wesentlichsten Einfluss auf das Resultat aus-

üben. Ist die specifische Wärme der fraglichen Flüssigkeiten nicht bekannt, so lässt sie sich nach meinen Untersuchungen (Band I, Seite 25 ff.) annähernd berechnen.

Wenn das Gewicht N eines Körpers in V Theilen Wasser gelöst, und die specifische Wärme der Lösung mit s bezeichnet wird, so ist

$$q = (N + V)s$$

diejenige Wassermenge, welche zur Erwärmung dieselbe Wärmemenge wie die Lösung erfordert. Dieser Werth ist das calorimetrische Aequivalent der Flüssigkeit oder einfacher der Wasserwerth derselben. Setzen wir nun

$$q = (N + V)s = V - x,$$

so wird x für fast alle verdünnte Lösungen eine positive Grösse, d. h. die Lösung erfordert zur Erwärmung eine geringere Wassermenge als das in der Lösung enthaltene Wasser.

Als erste Annäherung ist demnach $q = V$ zu setzen, und dies wird hinreichen, wenn es sich nur um kleine, wenig aufs Hauptresultat influirende Grössen handelt; in anderen Fällen muss aber x mit in die Berechnung gezogen werden, wie ich im vorliegenden Beispiele zeigen werde.

Die Versuche über die Reduction der unterchlorigen Säure durch Jodwasserstoff sind die folgenden.

(Cl O H Aq, 2 H Cl . K J Aq)

a	$\frac{1}{17}$ Molecül Cl O H Aq = 438,9 Grm.	
b	$\frac{1}{8}$ Molecül H Cl . K J Aq = 476,2 Grm.	
	$p = 8$ Grm. $n = 17$.	
No.	773	774
T	18,0°	18,0°
t_a	18,155	18,060
t_b	17,920	17,850
t_c	21,430	21,355

Aus diesen Zahlen soll nun die Wärmetönung pro Molecül Cl O H Aq berechnet werden. Das Moleculargewicht der Unterchlorigsäurelösung ist

$$a . n = 438{,}9 . 17 = 7461 = \text{Cl O H Aq} = A.$$

Das Gewicht von einem Molecül ClOH ist $52 = N$; das Gewicht des Wassers der Lösung ist 7409, und q_a wird 7409 als erste Annäherung, welche für diesen Fall ausreicht, da q_a nur mit $(t_b - t_a)$ multiplicirt werden soll. Das Gewicht der ent, standenen Mischung ist pro Molecül ClOH

$$17\,(438{,}9 + 476{,}2) = 15557 = C.$$

Da 2 Molecüle Jodwasserstoff und 1 Molecül unterchloriger Säure sich nach der Formel:

$$J_2H_2 + ClOH = J_2 + H_2O + ClH,$$

umsetzen, und da auf 2 Molecüle unterchloriger Säure $\frac{17}{8}$ Molecüle HCl.KJ benutzt worden ist, so hat die entstandene Lösung C folgende Zusammensetzung:

$$2\,KCl + J_2 + HCl + \tfrac{1}{8}KJ\,.\,HCl + V = 15557 \text{ Grm.};$$

es bleibt nämlich der Ueberschuss von $\frac{1}{8}$ Mol. KJ.HCl unverändert in der Lösung. Der Wasserwerth dieser Lösung wird nach Band I, Seite 46 ff. in folgender Weise berechnet:

	$N + x$
J_2	254 — 14
2 KCl	149 + 70
HCl	36 + 39
$\frac{1}{8}$(KJ . HCl)	25 + 7
$N + x$	464 + 102 = 566

Um diese 566 Grm. wird der Wasserwerth der Lösung geringer als das Gewicht derselben, oder

$$q_c = 15557 - (N + x) = 14991 \text{ Grm.}$$

Da das Jod hier als fester Körper auftritt, so muss seine Molecularwärme in Rechnung gebracht werden; deshalb ist für Jod $x = -14$. Da nun in der Formel (1)

$$\begin{aligned} n\,.\,a\,.\,s_a &= q_a \\ n\,(a + b)\,s_c &= q_c \\ n\,.\,p = 17\,.\,8 &= 136, \end{aligned}$$

so erhält man zur Berechnung der Versuche die Formel

$$R = (t_b - t_a)\, q_a + (t_c - t_b)\,(q_c + n \, . \, p) \; \ldots \ldots$$

oder für unseren speciellen Fall

$$R = (t_b - t_a)\, 7409 + (t_c - t_b)\,(14991 + 136).$$

Das Resultat wird dann für die beiden Versuche beziehun weise 51385 und 51485^c oder im Mittel

(Cl O H Aq, 2 H J Aq) = 51435^c.

c) Absorptionswärme des Anhydrids der unterchlorig Säure.

Die unterchlorige Säure ist als Anhydrid bei gewöhnlicl Temperatur ein gasförmiger Körper, der in grosser Menge v Wasser absorbirt wird. Zur Bestimmung der Wärmetönung l der Absorption in Wasser wurde in einem etwa 3 Meter lang Glasrohre Quecksilberoxyd mit trocknem Chlorgas zersetzt u die gebildete unterchlorige Säure ins Wasser des Calorimet geleitet. Der wesentlichste Theil des Calorimeters war eine et 500 Grm. Wasser fassende Platinkugel, die in gewöhnlicher A mit Thermometer- und Rührvorrichtung versehen war. Die vo ständige Absorption des Gases durch das Wasser zeigte, dass ke Chlor in ungebundenem Zustande aus der mit Quecksilberox gefüllten Röhre heraustrat. Zur Bestimmung der absorbirten Säu menge wurde eine willkürliche Menge mit Salzsäure versetzt Zinnchlorürlösung von bekannter Concentration abgewogen, a dann ein zur völligen Oxydation derselben unzureichendes Gewic der Lösung der unterchlorigen Säure hinzugesetzt, und endli der Ueberschuss der Zinnchlorürlösung durch eine Uebermanga säurelösung von ebenfalls bekannter Stärke bestimmt. Die Conce tration der benutzten Lösungen war die folgende:

$Sn\,Cl_4\,H_2\,Aq$ = 7557 Grm. = a

$Mn_2\,O_8\,K_2\,Aq$ = 5 . 10844 „ = 5 c.

In den folgenden Tabellen bezeichnet

α das Gewicht der Zinnlösung in Gramm,

β „ „ der Lösung der unterchlorigen Säure und

γ „ „ der Manganlösung,

welches zur Bestimmung der Concentration der gebildeten Lösung der unterchlorigen Säure benutzt wurde. Aus den genannten 5 Grössen berechnet sich nun das Gewicht der im Calorimeter erhaltenen Lösung, welches einem Molecül Cl_2O entspricht, durch die Formel

$$m = \frac{2\beta}{\frac{\alpha}{a} - \frac{\gamma}{c}}.$$

In den Versuchen variirt m von 11577 bis 16994 Grm. Da ein Molecül $Cl_2O = 87$ Grm. ist, so wurde demnach in den verschiedenen Versuchen 2,6 bis 3,8 Grm. unterchlorige Säure absorbirt. In der folgenden Tabelle bezeichnet nun

T die Temperatur der Luft,
t_a „ „ des Wassers vor der Absorption,
t_b „ „ „ „ nach der Absorption,
R die berechnete Absorptionswärme pro Molecül.

Da die Wassermenge 500 Grm. und der Wasserwerth der Platinkugel mit Zubehör 6 Grm. beträgt, so berechnet sich die Wärmetönung pro Molecül Cl_2O durch folgende Formel:

$$R = (t_b - t_a)(m - 87)\left(1 + \frac{6}{500}\right),$$

wo 87 das Gewicht des Molecüls Cl_2O ist. Das Detail der Versuche ist folgendes:

(Cl^2O, Aq)

No.	T	t_a	t_b	α	β	γ	R
775	18,5°	18,230°	18,785°	30,38 30,69	29,77 29,61	5,58 6,27	9496c
776	18,3	17,900	18,710	30,33 31,13	19,35 20,04	7,21 7,19	9420
777	18,9	18,485	19,228	30,48 30,61	19,88 20,11	9,37 9,20	9372
778	17,6	17,330	18,060	30,15 30,47	19,94 20,00	9,75 10,11	9471

Als Mittel aus diesen vier Bestimmungen erhält man demnach für die Absorptionswärme des Anhydrids der unterchlorigen Säure pro Molecül

$$(Cl^2 O, Aq) = 9440^c.$$

Von den bis jetzt untersuchten Gasen hat also nächst dem Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff die unterchlorige Säure die grösste Absorptionswärme; sie liegt zwischen derjenigen des Ammoniaks (8435^c) und der des Chlorwasserstoffs (17314^c).

---

4. Theoretische Betrachtungen über die Bildung und Zersetzung der unterchlorigen Säure.

Die vorliegende Untersuchung hat in Bezug auf die unterchlorige Säure zu folgenden numerischen Daten geführt:

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(Cl^2, O)	-17929^c	Bildungsw. d. Anhydrids.
(Cl^2, O, Aq)	-8489	Bildung desselben in wässriger Lösung.
$(Cl^2 O, Aq)$	$+9440$	Absorptionswärme.
(Cl, O, H, Aq)	29934	Bildung der Säure in wässriger Lösung.
$(Na O H Aq, Cl O H Aq)$	9976	Neutralisationswärme.

Der erste Werth zeigt, dass die Bildung des Anhydrids, $Cl_2 O$, mit einer beträchtlichen Wärmeabsorption verbunden ist. Im Einklang hiermit stehen die allgemeinen Eigenschaften dieses Körpers. Chlor und Sauerstoff lassen sich nicht direkt mit einander verbinden, denn die Affinität ist negativ. Im Gegentheil zersetzt sich die schon gebildete Verbindung leicht und plötzlich und zwar mit beträchtlicher Wärmeentwicklung, wenn sie einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt wird. Das Unterchlorigsäure-Anhydrid bildet sich aber, wenn man bei nicht zu hoher Temperatur Chlor auf eine Sauerstoffverbindung wirken lässt. Alsdann ist die starke Affinität des Chlors zum elektro-

positiven Bestandtheile der Verbindung diejenige Quelle, welche die einmal zur Zersetzung der Sauerstoffverbindung und dann zur Verbindung des sich entbindenden Sauerstoffs mit dem Chlor nöthige Arbeitsmenge liefert. Die Darstellung erfordert jedoch Vorsicht; die Temperatur der reagirenden Körper muss eine niedrige sein, denn sonst trennen sich die beiden Bestandtheile des Anhydrids unter bedeutender Wärmeentwicklung.

In der chemischen Dynamik macht sich ein Gesetz des kleinsten äusseren Effekts geltend, nach welchem, wenn mehrere Processe zwischen Körpern ihren Bestandtheilen zufolge möglich sein könnten, derjenige Process bei **niedrigerer Temperatur** verläuft, welcher der geringsten Wärmeentbindung entspricht. Deutlich zeigt sich dieses Gesetz in der Wirkung des Chlors auf die Kalilösung, wodurch sich je nach der Temperatur und Concentration unter steigender Wärmetönung unterchlorige Säure, Chlorsäure oder Sauerstoff bildet, oder in der Wirkung der Metalle, z. B. des Bleies, auf Schwefelsäure, wodurch je nach Temperatur und Concentration sich Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefel oder schweflige Säure aus den Bestandtheilen der Säure abscheidet. Die Phänomene des status nascendi erklären sich theilweise in ähnlicher Art; aber ganz unverkennbar tritt diese Erscheinung in der Reaction des Chlors auf die organischen Körper hervor, und die Phänomene der Substitution des Chlors an Stelle von Wasserstoff bieten zahlreiche Beispiele. Wir kommen später hierauf zurück.

Die Bildung der unterchlorigen Säure durch die Einwirkung von Chlor auf ein Metalloxyd wird nur bei bestimmten Metalloxyden eintreten können, denn erstens muss das Metall zum Chlor eine grössere Affinität als zum Sauerstoff haben, damit sein Oxyd durch Chlor zersetzt wird, und ferner muss der Unterschied so gross sein, dass die durch die Zersetzung des Oxyds entbundene Energie ausreicht, um die Energiebindung bei der Bildung der unterchlorigen Säure zu befriedigen. Durch diese Bedingung wird die Anzahl der anwendbaren Metalloxyde beschränkt, und eine Vergleichung der Bildungswärme der Oxyde und Chloride der Metalle, wie ich sie nach meinen Untersuchungen im dritten Bande zusammengestellt habe, wird zeigen, dass unter den häufiger vorkommenden Metallen nur Silber, Queck-

silber, Kupfer, Blei, Thallium und Kadmium, dann aber auc die Metalle der alkalischen Erden diese Bedingung erfüllen. D Wahl des Metalles wird aber noch dadurch sehr beschränkt, da die bei der Reaction sich entbindende Energie, d. h. die Wärm entwicklung des ganzen Processes nur gering sein darf, weil son derselbe zu schnell verläuft und die Temperatur zu stark wächs wodurch die Zersetzung des Körpers im Moment der Bildung stat findet. Bezeichnen wir das Metall mit R, dann wird die Wärm tönung der Zersetzung des Oxyds durch Chlor unter Bildung vo Unterchlorigsäure-Anhydrid

$$(R, Cl^2) - (R, O) + (Cl^2, O) = Q.$$

Für Strontian, Silber- und Thalliumoxydul würde Q glei 35—37000^c werden, dagegen für Bleioxyd oder Quecksilbe oxyd 14530 und 14560^c, für Kadmiumoxyd 9600 und f Kupferoxydul 7000^c. Bekanntlich wählt man gewöhnlich Quec silberoxyd, möglicherweise möchte auch Bleioxyd und Kadmiu oxyd anwendbar sein; dagegen würde Kupferoxyd jedenfalls e Kupferoxychlorid geben.

Bei Gegenwart von Wasser bildet Chlor sehr leicht unt chlorige Säure, und es bedarf nur einer ganz geringen fremd Energie, um die Zersetzung des Wassers durch Chlor in der einzuleiten, dass sich unterchlorige Säure bildet. Bei der React von 1 Molecül Chlor auf 1 Molecül Wasser würde bei Anwesen einer grösseren Wassermenge die Wärmetönung sich der genden Formel anpassen

$$\begin{array}{c} (H, Cl, Aq) + (Cl, O, H, Aq) - (H^2, O) = (Aq : Cl^2) \\ 39315 + 29934 - 68357 = 892. \end{array}$$

Die Reaction würde von einer Wärmeentwicklung begleitet se und man konnte deshalb erwarten, dass sie überhaupt vor s geht und unterchlorige Säure bildet; es tritt aber hier e Zwischenwirkung ein, wodurch das Endresultat ein anderes wi Bei der Reaction von Chlor auf Wasser löst sich dasselbe e im Wasser ohne Reaction; bei dieser Absorption werden 26 entbunden, und das gebildete Chlorwasser kann sich nun r unter Wärmeabsorption in unterchlorige Säure und Chlorwass stoffsäure umsetzen. Aber eine geringe äussere Hülfe, die sonders die Bindung der die unterchlorige Säure zersetzend

Chlorwasserstoffsäure bewerkstelligen kann, genügt um die Zersetzung hervorzurufen; in diesem Sinne wirken verschiedene Oxyde, Alkalien, kohlensaure Salze und mehrere andere Körper.

Oxydirende Wirkung der unterchlorigen Säure. Eine wässrige Lösung von unterchloriger Säure wirkt bekanntlich stark oxydirend, und die Erklärung dieser Wirkung ist einfach die, dass unterchlorige Säure sich mit Wärmeentwicklung in Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoff umsetzen kann. Nach den mitgetheilten Zahlen ist

$$(Cl, O, H, Aq) = 29934^c$$
$$(Cl, H, Aq) = 39315;$$

der letzte Werth übersteigt den ersteren um 9381^c, und bei der Oxydation durch unterchlorige Säure wird demnach die Wärmetönung um 9381^c grösser, als wenn Sauerstoff im freien Zustande benutzt würde.

Noch kräftiger oxydirend wirkt die unterchlorige Säure, wenn Natron oder eine andere Basis zugegen ist; die Wärmetönung der Reaction wird dann beträchtlich grösser, weil der Unterschied in der Neutralisationswärme der Chlorwasserstoff- und der unterchlorigen Säure 3774^c ausmacht, so dass die Wärmetönung bei der Oxydation mittelst unterchlorigsaurem Natron um 13155^c grösser wird als bei Oxydation mittelst freiem Sauerstoff.

II.

Chlorsäure.

(Aus Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 11, Seite 137 ff.)

Die Bildungswärme der Chlorsäure habe ich sowohl auf trocknem, als auf nassem Wege bestimmt; erstere Bestimmung wurde durch Zersetzung des chlorsauren Kalis in der Hitze, letztere durch Reduction der Chlorsäurelösung mittelst schwefliger Säure durchgeführt.

---

1. Zersetzung des chlorsauren Kalis bei höherer Temperatur.

Die Zersetzung des chlorsauren Kalis bei höherer Temperatur habe ich schon vor 30 Jahren calorimetrisch untersucht (vergl. Pogg. Annal. 1853, Bd. 88, S. 355). Die Erwärmung wurde durch Wasserstoff hervorgebracht; um möglichst alle Fehler zu eliminiren, wurde in besonderen Versuchen diejenige Temperaturerhöhung des Calorimeters bestimmt, welche durch Verbrennung desselben Quantums Wasserstoff hervorgebracht wurde, welches in den Zersetzungsversuchen verbrannt wurde; in den letzteren wird nämlich die der Zersetzung des chlorsauren Kalis entsprechende Wärmetönung um die Verbrennungswärme des Wasserstoffs vermehrt. Durch Subtraction der Temperaturerhöhung in den beiden Versuchsreihen erhält man diejenige, welche der Zersetzung des chlorsauren Kalis entspricht. In der folgenden Tabelle bezeichnet:

T die Temperatur der Luft,
t_a „ „ des Calorimeters vor dem Versuche,
t_b „ „ „ „ nach dem Versuche,
c das Gewicht des entwickelten Sauerstoffs in Grammen,
d die der Zersetzung entsprechende Temperaturerhöhung,
R das Resultat auf ein Molecül chlorsaures Kali berechnet.

— (K Cl, O^3)

No.	T	t_a	t_b	$t_b - t_a$	d	c	R
779	22,0°	20,835°	23,150°	2,315°	—	—	—
780	21,5	20,014	22,325	2,311	—	—	—
781	21,0	19,500	22,025	2,525	0,212	1,810	9547°
782	21,5	20,075	22,700	2,625	0,312	2,575	9880

In den beiden ersten Versuchen wurde nur Wasserstoff verbrannt; die Temperaturerhöhung betrug im Mittel 2,313°. In den beiden letzten Versuchen ist die Temperaturerhöhung wegen der Zersetzung des chlorsauren Kalis um 0,212° und 0,312° grösser. Da

nun der Wasserwerth des Calorimeters 1700 Grm. beträgt, so wird das Resultat pro Molecül $KClO_3$ folgendes:

$$R = -(KCl, O^3) = \frac{1700 \,.\, d \,.\, 3 \,.\, 16}{c} = 9713^c.$$

Das chlorsaure Kali zersetzt sich demnach in Sauerstoff und Chlorkalium unter Entwicklung von etwa 9700 Wärmeeinheiten.

Die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis lässt sich leicht durch folgenden Versuch zeigen. Das Salz wird geschmolzen, abgekühlt, fein zerrieben und mit ausgeglühtem Eisenoxyd gemischt; wird diese Mischung schwach erwärmt, so entsteht plötzlich ein Glühen durch die ganze Masse, wobei sich aller Sauerstoff entwickelt. Eben eine solche Mischung wurde im Calorimeter benutzt, weil das chlorsaure Kali für sich allein nur langsam zersetzt wird.

Aus der Zersetzungswärme des chlorsauren Kalis berechnet sich die Bildungswärme der Chlorsäure in wässriger Lösung in folgender Weise. Das chlorsaure Kali kann man sich erstens durch direkte Verbindung der Bestandtheile K, Cl und O^3 gebildet denken, zweitens dadurch, dass sich erst Kalihydrat und Chlorsäure in wässriger Lösung bildet, dann die Neutralisation und zuletzt die Auskrystallisation des Salzes stattfindet. Die Summe der Wärmetönungen muss in beiden Fällen gleich gross sein, und es ist deshalb

$$(K^2, Cl^2, O^6) = \begin{cases} (K^2, O, Aq) + (Cl^2, O^5, Aq) \\ + (K^2O\,Aq, Cl^2O^5Aq) - 2\,(KClO^3, Aq). \end{cases}$$

Ebenso lässt sich das Chlorkalium einerseits direkt, andererseits aus der Säure und der Basis gebildet denken, und man erhält, da die Wärmetönung gleich gross wird, folgende Gleichung;

$$(K^2, Cl^2) = \begin{cases} (K^2, O, Aq) + 2\,(Cl, H, Aq) \\ + (K^2O\,Aq, 2\,HCl\,Aq) - 2\,(KCl, Aq) - (H^2, O). \end{cases}$$

Durch Subtraction dieser beiden Gleichungen fällt das Glied (K^2, O, Aq) weg; die linke Seite der Gleichung wird das Doppelte der gefundenen Zersetzungswärme des chlorsauren Kalis

$$2\,(K, Cl, O^3) - 2\,(K, Cl) = -2 \,.\, 9713^c.$$

Die übrigen Glieder sind alle bekannt mit Ausnahme von gesuchten Grösse (Cl^2, O^5, Aq) und von ($KClO^3$, Aq), d. h. Lösungswärme des chlorsauren Kalis, welche ich durch folge Versuche bestimmt habe. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{12}$ Mole $KClO_3$ in 600 Grm. Wasser gelöst; der Wasserwerth des Cal meters betrug 7 Grm., und das Resultat wird demnach

$$R = (t_b - t_a) . 607 . 12.$$

Die Resultate der einzelnen Versuche sind die folgenden:

($KClO^3$, Aq)

No.	T	t_a	t_b	R
783	19,0°	19,928°	18,550°	— 10051c
784	19,0	19,700	18,320	— 10037

Aus meinen Versuchen sind nun alle Glieder bekannt; zu benutzenden Werthe sind die folgenden:

(KCl, Aq) =	— 4440	Versuch	No.	444 ff.
($KClO^3$, Aq) =	— 10044	„	„	783
(2 KOH Aq, Cl^2O^5 Aq) =	27520	„	„	584
2 (KOH Aq, ClH Aq) =	27500	„	„	559
(H^2, O) =	68357	„	„	732
(Cl, H, Aq) =	39315	„	„	170

Die Berechnung führt zu dem Werthe

$$(Cl^2, O^5, Aq) = -20381^c,$$

und da ferner

$$(Cl^2, O^5, Aq) + (H^2, O) = 2 (Cl, O^3, H, Aq),$$

so folgt die Bildungswärme für das Hydrat der Chlorsä in wässriger Lösung

$$(Cl, O^3, H, Aq) = 23988^c.$$

Wir werden auf diese Werthe unten zurückkommen.

2. Reduction der Chlorsäure durch schweflige Säure.

Die Bildungswärme der Chlorsäure habe ich ferner auf nassem Wege durch Reduction der Säure mittelst schwefliger Säure bestimmt. Die Reduction verläuft sehr langsam, und es vergehen etwa 15 Minuten, bevor das Thermometer sein Maximum erreicht hat. Ich habe aber kein anderes Reductionsmittel benutzen können, denn Zinnchlorür oder Eisenchlorür reduciren in verdünnter Lösung die Chlorsäure nicht.

Die Versuche wurden nach der Mischungsmethode angestellt; eine wässrige Chlorsäurelösung von bestimmter Concentration wurde mit einer zur vollständigen Reduction der Chlorsäure nöthigen Quantität wässriger schwefliger Säure versetzt und die Wärmetönung gemessen. Die resultirende Temperatur wurde wie bei allen derartigen Versuchen aus einer Reihe von Beobachtungen von 2 bis 2 Minuten berechnet. Die Versuche sind die folgenden:

$(Cl\,O^3H\,Aq,\ 3\,SO^2\,Aq)$

	No. 785	786	787
a Wasserwerth der Lösung A	450^{gr}	450^{gr}	360^{gr}
b Wasserwerth der Lösung B	450	450	450
n Quantität der Chlorsäure	$\frac{1}{18}$ Mol.	$\frac{1}{18}$ Mol.	$\frac{1}{60}$ Mol.
T Temperatur der Luft	$18{,}2^0$	$18{,}2^0$	$18{,}4^0$
t_a Temperatur der Lösung A	18,800	18,435	18,210
t_b Temperatur der Lösung B	17,920	16,600	18,280
t_c Temperatur der Mischung	23,057	22,281	22,068
R das Resultat pro Mol. $Cl\,O^3H$	204384^c	207408^c	207180^c

Die Berechnung geschieht nach der gewöhnlichen Formel

$$R = \frac{1}{n}\left[(t_c - t_a)\,a + (t_c - t_b)\,(b + 8) - 10^c\right].$$

Das Mittel aus den drei Versuchen ist

$$(Cl\,O^3H\,Aq,\ 3\,S\,O^2\,Aq) = 206324^c.$$

Bei der Reaction bildet sich für jedes zersetzte Molecül der Chlorsäure ein Molecül Chlorwasserstoffsäure und drei Molecüle Schwefelsäure; und demnach wird

$$(Cl, H, Aq) + 3\,(SO^2\,Aq, O) - (Cl, O^3, H, Aq) = 206324^c.$$

Meinen Untersuchungen zufolge entspricht den beiden ersten Reactionen folgende Wärmetönung:

$$(SO^2 Aq, O) = 63634^c \quad \text{Versuch No. 873 ff.}$$
$$(H, Cl, Aq) = 39315 \quad \text{„ „ 710,}$$

und es resultirt demnach als Wärmetönung bei der Bildung des Chlorsäurehydrats in wässriger Lösung aus Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff

$$(Cl, O^3, H, Aq) = 23893^c.$$

Dieser Werth stimmt gut mit dem auf trocknem Wege erhaltenen; der Mittelwerth 23940° muss der Wahrheit sehr nahe liegen, und bildet die Grundlage der folgenden Zahlen.

---

3. Numerische Resultate.

Für die Chlorsäure und das chlorsaure Kali erhalten wir demnach folgende Werthe:

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(Cl^2, O^5, Aq)	— 20480°	Bildung von Chlorsäure auf nassem Wege.
(Cl, O^3, H, Aq)	+ 23940	
$(KOHAq, ClO^3HAq)$	+ 13760	Neutralisationswärme.
(KCl, O^3)	— 9750	Bildung des Chlorats aus Chlorid und Sauerstoff.
(K, Cl, O^3)	+ 95860	Bildung des kryst. ClO_3K aus den Elementen.[1]
$(KClO^3, Aq)$	— 10040	Lösungswärme des Salzes.
$(HClAq, O^3)$	— 15380	Oxydation vom HCl in wässriger Lösung.
$(KClAq, O^3)$	— 15370	Oxydation vom KCl in wässriger Lösung.

[1] Diese Zahl stützt sich auf die Wärmetönung der Bildung von Chlorkalium aus seinen Bestandtheilen, d. h. (K, Cl) = 105610° (vergl. Band III).

Meine Bestimmung der Bildungswärme der Chlorsäure weicht sehr von derjenigen Favre's (Journ. pharm. et chim. XXIV, 316) ab. Ich habe oben für die Reaction (Cl^2, O^5, Aq) den Werth -20480^c gefunden, Favre dagegen den Werth -130470^c, d. h. einen etwa sechs Mal so grossen Werth. Favre's Bestimmung, welche mit dem Quecksilbercalorimeter durchgeführt wurde, stützt sich auf die Reaction einer concentrirten Kalilösung auf Chlor; dass seine Bestimmungen entweder in der Messung der Wärme oder in den Principien für die Berechnung einen Irrthum enthalten, ist zweifellos; denn ich habe nach zwei verschiedenen Methoden übereinstimmende Zahlen gefunden.

---

4. Theoretische Betrachtungen über die Bildung und Zersetzung der Chlorsäure.

Die Bildung des Chlorsäureanhydrids aus seinen Bestandtheilen, Chlor und Sauerstoff, würde ebenso wie diejenige der unterchlorigen Säure von einer starken Wärmeabsorption begleitet sein; denn für die Reaction (Cl^2, O^5, Aq) d. h. für die Bildung eines Molecüls Cl_2O_5 in wässriger Lösung haben wir oben den Werth -20480^c gefunden. Die Chlorsäure bildet sich aber nicht direkt, sondern ebenso wie die unterchlorige Säure bei der Reaction von Chlor auf eine starke Basis.

Bei der Reaction von Chlor auf Kalihydrat in wässriger Lösung kann die Bildung der Chlorsäure durch folgende Reaction stattfinden:

$$6\,KOHAq + 6\,Cl = 5\,KCl\,Aq + ClO_3K\,Aq + 3\,H_2O.$$

Die dieser Reaction begleitende Wärmetönung ist nun aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$\begin{array}{ccccc} 5\,(H, Cl, Aq) & + & 5\,(KOHAq, HClAq) & + & (Cl, O^3, H, Aq) \\ 196575^c & + & 68750^c & + & 23940^c \\ & + & (KOHAq, ClO^3HAq) & - & 3\,(H^2, O) = R \\ & + & 13760^c & - & 205080 = R. \end{array}$$

Die erste Zeile enthält die speciellen Reactionen und die zweite die ihnen entsprechenden Wärmetönungen; durch Addition findet man

$$R = (6\,KOH\,Aq, 6\,Cl) = 97945^c, \text{ wenn } KO^3Cl \text{ gebildet wird.}$$

Die Reaction ist demnach der Erfahrung entsprechend von einer bedeutenden Wärmeentbindung begleitet.

Betrachten wir die Reaction, wenn sich unterchlorigsaures Kali bildet; die Reaction ist alsdann für die nämliche Chlormenge die folgende:

$$6\,KOH\,Aq + 6\,Cl = 3\,KCl\,Aq + 3\,KOCl\,Aq + 3\,H_2O,$$

und die entsprechende Wärmetönung wird

$$\begin{array}{l} 3\,(H, Cl, Aq) + 3\,(KOH\,Aq, HCl\,Aq) + 3\,(Cl, O, H, Aq) \\ \quad 117945^c \quad + \quad 41250^c \quad + \quad 89800^c \\ \quad + 3\,(KOH\,Aq, Cl\,OH\,Aq) - 3\,(H^2, O) = R' \\ \quad + \quad 29940^c \quad - 205080^c = R'. \end{array}$$

Hier ist die Neutralisationswärme des Kalisalzes gleich derjenigen des Natronsalzes gesetzt, was überall sich bestätigt. Das Resultat ist alsdann

$$R' = (6\,KOH\,Aq, 6\,Cl) = 73855^c, \text{ wenn } KOCl \text{ gebildet wird.}$$

Auch bei dieser Reaction findet demnach eine starke Wärmeentbindung statt, aber sie ist geringer als im ersten Falle, wo chlorsaures Kali gebildet wurde.

Wenn 3 Molecüle Chlor auf Kalilösung reagiren, so beträgt die Wärmetönung, wenn sich

chlorsaures Kali bildet	97945^c
unterchlorigsaures Kali bildet	73855.

Die Differenz dieser beiden Werthe ist 24090^c und drückt diejenige Wärmemenge aus, welche frei wird, wenn die durch die letztere Reaction entstandene Flüssigkeit, deren Zusammensetzung $3\,KCl + 3\,KOCl$ ist, sich in die durch die erste Reaction entstehende Flüssigkeit, die $5\,KCl + KO_3Cl$ enthält, umsetzt; oder die Wärmeentbindung, welche der Zersetzung von 3 Molecülen KOCl in 2 KCl und KO_3Cl in wässriger Lösung entspricht, ist 24090^c.

Die Wärmetönungen der beiden besprochenen Reactionen verhalten sich wie 4 : 3, denn es ist

$$97945 = 4 . 24486$$
$$73855 = 3 . 24618$$

und zeigt sich hier ein Beispiel einfacher Relationen in den Wärmetönungen verwandter Reactionen.

Eine Zersetzung des in Wasser gelösten Kalihydrats durch Chlor in der Art, dass sich Chlorkalium und Sauerstoff bilden, findet unter gewöhnlichen Umständen nicht statt, wohl aber wenn Kobaltoxydul zugegen ist. Einer solchen Zersetzung, in welcher 6 Molecüle KOHAq und 3 Molecüle Cl_2 sich in 6 K Cl und O_3 umsetzen, wird nach dem mitgetheilten Zahlenwerthe eine Wärmeentbindung von

$$97945^c + 15370^c = 113315^c$$

entsprechen, indem — (K Cl Aq , O^3) = 15370^c ist.

Wir erhalten demnach für die Reaction von 3 Molecülen Chlor auf 6 Molecüle Kalihydrat in wässriger Lösung, je nachdem der Sauerstoff als 3 K O Cl, K Cl O_3 oder O_3 nach der Reaction auftritt, folgende Wärmemengen:

wenn	3 K O Cl	gebildet	wird	73935^c
„	K Cl O_3	„	„	97945.
„	O_3	„	„	113315.

Da diese Reactionen nach einander bei steigender Temperatur und Concentration der Lösung eintreten, so haben wir hier ein Beispiel des oben besprochenen Gesetzes des kleinsten äusseren Effekts, nach welchem sich bei niederer Temperatur oder geringerer Concentration derjenige Process vollzieht, dem die geringste Wärmeentbindung entspricht (vgl. Seite 135).

III.

Unterbromige Säure.

Um die Wärmetönung bei der Bildung von unterbromiger Säure zu bestimmen, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. In der einen wurde in atmosphärischer Luft gelöster Bromdampf durch eine Natronlösung absorbirt; in der zweiten dagegen Kalihydratlösung einer Lösung von Brom in Wasser zugesetzt.

1. Erste Versuchsreihe.

Trockne atmosphärische Luft wurde durch einen kleinen Kolben geleitet, welcher Brom enthielt und in ein Gefäss mit Wasser eintauchte; trotz des durch die Verdampfung des Broms entstehenden Wärmeverbrauches wurde dadurch die Temperatur des Bromdampfes constant und zwar gleich derjenigen der Luft erhalten. Das Gewicht des als Dampf fortgeführten Broms wurde durch Wägen der Kolben bestimmt.

Zur Absorption der Bromdämpfe diente ein kugelförmiges Gefäss aus Platin von etwa 600 Ccm. Inhalt mit der nöthigen Mischungsvorrichtung versehen. Das Gefäss enthielt $\frac{1}{7}$ Molecül Natronlösung, von welcher ein Molecül 3640 Grm. entsprach; die Wassermenge betrug demnach für jeden Versuch 514,3 Grm. und der Wasserwerth des Gefässes 6,5 Grm. In der folgenden Tabelle ist das Gewicht des absorbirten Bromdampfes mit n bezeichnet; T, t_a und t_b haben dieselbe Bedeutung wie vorher. Die Berechnung der Wärmemenge auf 1 Molecül absorbirtes Brom geschieht nach der Formel

$$R = 520{,}8\ (t_b - t_a)\,\frac{160}{n}.$$

$(2\,NaOH\,Aq, Br^2{}_{gas})$

No.	788	789
T	20,1°	19,3°
t_a	20,000	18,920
t_b	21,440	20,425
n	7,15gr	7,54gr
R	16782c	16633c

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 16708c; eine kleine richtigung ist aber noch anzubringen. Die atmosphärische ft, welche den Bromdampf zum Calorimeter führt, ist beim ıtritt in dasselbe trocken, tritt aber mit Wasserdampf gesättigt eder heraus. Für die beiden Versuche zusammen war das rchgeführte Luftvolumen, als feuchte Luft gemessen, 6,1 Liter. ı das absorbirte Gewicht Brom 11,69 Grm. betrug, so wird das ıftvolumen auf 1 Molecül Brom 66 Liter. Die in einem Liter uchtem Gas bei 19° und mittlerem Luftdruck enthaltenen 'asserdämpfe würden bei der Verdichtung derselben 8,7 Wärme-nheiten entwickeln. Dieses giebt auf 1 Molecül Brom 574c, und t dies demnach diejenige Wärmemenge, welche dem Calorimeter ırch die Sättigung der durchstreichenden trocknen Luft mit Vasserdampf genommen worden ist; dieselbe ist der oben berechneten Wärmetönung des Versuches, 16708c, hinzuzufügen, um die wahre Wärmetönung der Reaction zu finden.

Die Wärmetönung bei der Absorption eines Molecüls Bromdampf durch Natronlösung ist also

$$(2\,NaOH\,Aq, Br^2{}_{gas}) = 17282^c,$$

wenn unterbromige Säure gebildet wird.

---

2. Zweite Versuchsreihe.

Die folgenden Versuche wurden mit Bromwasser angestellt, welches mit einer Lösung von Kalihydrat versetzt wurde, und zwar so, dass mehr als 2 Molecüle Kalihydrat auf 1 Molecül

Brom reagirten. Die Concentration des Bromwassers war $Br^2 Aq$ = 26120 Grm., d. h. dieses Gewicht der Lösung enthielt 1 Molecül Brom. Von dieser Lösung wurden in dem Versuche No. 790 1105 Grm., im Versuche No. 791 dagegen 1275 Grm. in einem etwa 1500 Grm. Wasser fassenden Platinkolben abgewogen; der Wasserwerth dieser Lösungen ist in der folgenden Tabelle mit *b* bezeichnet. Von der Kalihydratlösung, deren Concentration K O H Aq = 750 Grm. war, wurde in jedem Versuche ⅕ Molecül oder 150 Grm. benutzt; der Wasserwerth einer solchen Lösung ist 135 Grm. und ist in der Formel mit *a* bezeichnet. Das calorimetrische Gefäss hatte einen Wasserwerth von 16 Grm. Die Berechnung der Wärmetönung auf 1 Molecül Brom geschieht nach der Formel

$$R = [a(t_b - t_a) + (a + b + 16)(t_c - t_b)] \frac{26120}{b}.$$

$(2\,KOH\,Aq, Br^2\,Aq)$

No.	790	791
T	18,0°	18,0°
t_a	18,590	18,270
t_b	17,980	18,230
t_c	18,350	18,540
a	135^gr	135^gr
b	1098	1267
R	8982^c	8891^c

Der Mittelwerth dieser Versuche ist 8937^c; derselbe giebt die Wärmetönung bei der Reaction von Bromwasser auf Kalihydrat, auf 1 Molecül Brom berechnet; also

$$(2\,KOH\,Aq, Br^2\,Aq) = 8937^c.$$

Oben fanden wir für die Reaction des gasförmigen Broms eine Wärmetönung von 17284^c. Um diese beiden Werthe mit einander vergleichen zu können, müssen wir zum ersten Werthe diejenige Wärmemenge hinzufügen, welche sich bei der Absorption von Bromdampf durch Wasser entwickelt; diese ist die

Summe der Vergasungswärme und der Lösungswärme für 1 Molecül Brom; d. h.

$$7642^c + 1078^c = 8720^c.$$

Nun ist aber

$$8937^c + 8720^c = 17657^c,$$

während wir für den direkten Versuch 17282^c fanden, und ist also hinlängliche Uebereinstimmung vorhanden. Für die weiteren Entwicklungen wählen wir den Mittelwerth und setzen dann

$$\begin{aligned}(2\,NaOHAq, Br^2{}_{gas}) &= 17470^c\\(2\,NaOHAq, Br^2) &= 9828\\(2\,NaOHAq, Br^2 Aq) &= 8750.\end{aligned}$$

---

3. Bildungswärme der unterbromigen Säure.

Um aus den mitgetheilten Zahlen die Bildungswärme der unterbromigen Säure zu berechnen, können wir die Reaction von Brom auf Natronhydratlösung am einfachsten in der Art auffassen, dass 1 Molecül Wasser zersetzt wird, und dass die Bestandtheile desselben mit 1 Molecül Brom Bromwasserstoff und unterbromige Säure bilden, die alsdann durch die Natronlösung neutralisirt werden. Wir haben alsdann, wenn wir wie gewöhnlich vom flüssigem Brom ausgehen:

$$R = \begin{cases}(Br, H, Aq) + (Br, O, H, Aq) - (H^2, O)\\(NaOHAq, HBrAq) + (NaOHAq, BrOHAq).\end{cases}$$

Von den Gliedern der rechten Seite der Gleichung sind nur der gesuchte Werth (Br, O, H, Aq) und die Neutralisationswärme der unterbromigen Säure unbekannt. Die letztere kann man aber getrost gleich derjenigen der unterchlorigen Säure, d. h. gleich 9976^c setzen, und man hat dann

$$9828^c = \begin{cases}28376^c + (Br, O, H, Aq) - 68357^c\\+ 13750^c + 9976^c,\end{cases}$$

woraus für die Bildungswärme der unterbromigen Säure in wässriger Lösung der folgende Werth resultirt:

$$(Br, O, H, Aq) = 26083^c.$$

Die Bildungswärme der unterbromigen Säure ist geringer als diejenige der unterchlorigen, für welche wir 29934^c fanden (Seite 126). Brom und Chlor befinden sich aber nicht in demselben Aggregatzustande. Um die Wärmetönung der Bildung der unterbromigen Säure aus gasförmigem Brom zu finden, muss die für die Bildung aus flüssigem Brom gefundene Wärmetönung um die latente Wärme des Bromdampfes, welche für 1 Atom Brom $\frac{1}{2}$. 7642^c beträgt, vermehrt werden; man findet dann

$$(Br_{gas}, O, H, Aq) = 29904^c$$
$$(Cl, O, H, Aq) = 29934,$$

d. h. die Bildung der unterbromigen und der unterchlorigen Säure in wässriger Lösung haben gleichgrosse Wärmetönung, wenn sowohl Brom wie Chlor als gasförmige Körper reagiren.

Die starke Wärmeentwicklung rührt selbstverständlich von der Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff her; wenn diese abgezogen wird, so erhalten wir die Bildungswärme des Anhydrids der Säure in wässriger Lösung, indem

$$2(Br, O, H, Aq) = (Br^2, O, Aq) + (H^2, O),$$

woraus folgt:

$$(Br^2, O, Aq) = -16191^c$$
$$(Br^2_{gas}, O, Aq) = -8549.$$

Die Affinität des Broms zum Sauerstoff ist demnach negativ ebenso wie diejenige des Chlors.

IV.

Bromsäure.

(Aus Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 11, Seite 145.)

1. Bildungswärme der Bromsäure.

Die Bromsäure habe ich auf nassem Wege untersucht, und zwar indem ich die Säure durch Zinnchlorür reducirte. Die Reduction verläuft sehr glatt. Die benutzte Zinnchlorürlösung

enthielt 4 Molecül Chlorwasserstoff auf jedes Molecül Zinnchlorür; die Concentration der Lösungen war

$$\text{Sn Cl}^6\text{H}^4\text{Aq} = \ \ 9250 \text{ Grm. Lösung } A.$$
$$\text{Br O}^3\text{H Aq} = 22630 \ \ „ \ \ „ \ \ B.$$

In jedem Versuche wurde $\frac{1}{55}$ Molecül Bromsäure ganz zu Bromwasserstoff reducirt; in dem ersten Versuche wurde $\frac{1}{18}$ und im zweiten $\frac{1}{17}$ Molecül der Zinnlösung verwendet; eine geringe Quantität Zinnlösung blieb demnach als Ueberschuss zurück. Die einzelnen Beobachtungen sind die folgenden:

(Br O^3 H Aq , 3 Sn Cl^6 H^4 Aq)

	No. 792	793
a Wasserwerth der Bromsäurelösung	409,1^{gr}	409,1^{gr}
c „ „ gemischt. Flüssigkeiten	896,1	924,9
T Temperatur der Luft	18,6^0	18,6^0
t_a „ „ Lösung *A*	18,975	19,020
t_b „ „ „ *B*	18,645	18,435
t_c „ „ gemischten Flüssigkeiten	23,074	22,854
R das Resultat pro Molecül Br O^3 H	212811^c	213586^c

In diesen Versuchen ist bei der Berechnung genau auf die specifische Wärme der Lösungen zu achten, weil der grosse Gehalt an Chlorwasserstoff den Wasserwerth vermindert (vgl. Seite 131). Die Berechnung geschieht deshalb nach der Formel

$$R = 55\,[(t_b - t_a)\,a + (t_c - t_b)\,(c + 8)],$$

in welcher dann für *a* und *c* die oben in der Tabelle angegebenen Werthe einzusetzen sind. Das Mittel der beiden Versuche wird

$$R = 213198^c.$$

Der chemische Process besteht in der Ueberführung des Sauerstoffs von der Bromsäure zum Zinnchlorid, und die Reactionsformel ist die folgende:

$$R = 3\,(\text{Sn Cl}^6\text{H}^4\text{Aq}, \text{O}) + (\text{H}, \text{Br}, \text{Aq}) - (\text{Br}, \text{O}^3, \text{H}, \text{Aq}).$$

Die in diese Formel einzusetzende Oxydationswärme des Zinnchlorürs habe ich nach drei verschiedenen Methoden ge-

messen (siehe weiter unten) und übereinstimmende Resultate erhalten; der Mittelwerth ist 65746°, und da die Bildungswärme der Bromwasserstoffsäure

$$(H, Br, Aq) = 28376^c, \text{ Versuch No. 717 ff.,}$$

ist, so wird durch Einführung dieser Werthe in die obige Gleichung

$$213198^c = 3 . 65746 + 28376 - (Br, O^3, H, Aq),$$

wonach die Bildungswärme des Bromsäurehydrats in wässriger Lösung den folgenden Werth annimmt:

$$(Br, O^3, H, Aq) = 12416^c.$$

Aus der bekannten Formel

$$(Br^2, O^5, Aq) + (H^2, O) = 2 (Br, O^3, H, Aq)$$

folgt ferner

$$(Br^2, O^5, Aq) = - 43525^c$$

für die Bildung des Bromsäureanhydrids in wässriger Lösung.

Eine Vergleichung dieser Werthe mit der Bildungswärme der unterbromigen Säure zeigt, dass die Oxydation der letzteren zu Bromsäure von einer Wärmeabsorption begleitet ist, denn

$$(Br, O^3, H, Aq) - (Br, O, H, Aq) = 12416^c - 26083^c$$
$$= - 13667^c.$$

Eine Aufnahme von 1 Molecül Sauerstoff, wodurch $Br O H Aq$ in $Br O_3 H Aq$ übergeführt wird, würde also eine Wärmeabsorption von 13667^c geben. Mit den Säuren des Chlors verglichen zeigt sich, dass während die Bildungswärme der unterbromigen und unterchlorigen Säure gleich gross ist, diejenige der Bromsäure einen beträchtlich kleineren Werth hat als die der Chlorsäure; wir fanden

$$(Br, O^3, H, Aq) = 12416^c$$
$$(Cl, O^3, H, Aq) = 23940.$$

Der Unterschied beträgt 11524^c, oder, wenn Brom als gasförmiger Körper reagirt, 7713^c.

Dieses Resultat ist beim ersten Anblick etwas überraschend, denn man ist gewöhnlich geneigt, dem Brom eine grössere Affinität zum Sauerstoff beizulegen als dem Chlor, aber in der That ist die

Affinität so gering, dass eine Lösung von Bromsäure sich nicht im Wasserbad concentriren lässt, ohne dass eine partielle Zersetzung stattfindet, während dies bei der Chlorsäure nicht beobachtet wird.

---

2. Lösungswärme und Bildungswärme des bromsauren Kalis.

Um die Bildungswärme des krystallisirten bromsauren Kalis berechnen zu können, wurde die Lösungswärme des Salzes durch die folgenden Versuche gemessen. In jedem derselben wurde $\frac{1}{6}$ Molecül $KBrO_3$ in 600 Grm. Wasser gelöst. Der Wasserwerth des Calorimeters war 6 Grm., und die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = 6(t_2 - t_1)606.$$

$(KBrO^3, Aq)$

No.	794	795
T	18,5	18,5
t_1	20,805	20,900
t_2	18,115	18,220
R	-9781^c	-9745^c

Die Lösungswärme des bromsauren Kalis ist demnach

$$(KBrO^3, Aq) = -9763^c.$$

Die Bildungswärme des bromsauren Kalis lässt sich nun in folgender Weise berechnen. Die reagirenden Körper seien 1 Atom Brom, 1 Atom Kalium, 1 Molecül Wasserstoff, 2 Molecüle Sauerstoff und wirken bei Gegenwart einer grösseren Wassermenge. In dem einen Falle entstehe erst Bromsäurehydrat und Kalihydrat, die sich dann zu bromsaurem Kali und Wasser umsetzen; im zweiten Falle bilde sich gleich Wasser und wasserfreies bromsaures Kali, welches sich dann im Wasser löst, so dass in beiden Fällen eine

wässrige Lösung des Salzes entsteht. Die Wärmetönungen der beiden Processe sind dann gleich gross, oder

$$\left.\begin{array}{l}(Br, O^3, H, Aq)\\(K, O, H, Aq)\\(BrO^3HAq, KOHAq)\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}(H^2, O)\\(K, Br, O^3)\\(KBrO^3, Aq).\end{array}\right.$$

Von den sechs Reactionen haben wir vier bereits untersucht; die Bildungswärme des Kalihydrats in wässriger Lösung ist 116460 (vgl. Band 3), und man findet dann die Wärmetönung der gesuchten Reaction durch Benutzung der gefundenen Werthe:

$$\left.\begin{array}{r}12416\\116460\\13780\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}68357^c\\(K, Br, O_3)\\-\ 9763\end{array}\right.$$

$$(K, Br, O^3) = 84062^c.$$

Wenn man die Bildungswärme des bromsauren Kalis mit derjenigen des Bromkalium (vgl. Band 3)

$$(K, Br) = 95310^c$$

vergleicht, so sieht man, dass eine Zersetzung des bromsauren Salzes zu Bromkalium unter Sauerstoffentwicklung von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet ist, denn es ist

$$(K, Br) - (K, Br, O^3) = 11248^c.$$

Eine ähnliche Erscheinung beobachteten wir bei den entsprechenden Chlorverbindungen, aber die Wärmeentwicklung war dort

$$(K, Cl) - (K, Cl, O^3) = 9770^c,$$

also etwas geringer.

---

3. Numerische Resultate.

Unsere Untersuchung hat für Bildung oder Zersetzung der Bromsäure und des bromsauren Kalis folgende Werthe gegeben:

Bromsäure.

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
(Br^2, O^5, Aq)	-43525^c	Direkte Bildung des Anhydrids und der Säure in wässriger Lösung.
(Br, O^3, H, Aq)	$+12416$	
$(BrO^3HAq, KOHAq)$	$+13780$	Neutralisationswärme.
(K, Br, O^3)	$+84062$	Direkte Bild. d. kryst. $KBrO_3$.
$(KBrO^3, Aq)$	-9763	Lösungswärme des $KBrO_3$.
(KBr, O^3)	-11248	Oxydation von KBr zu $KBrO_3$.
$(HBrAq, O^3)$	-15956	Oxydation von Bromwasserstoffsäure u. unterbromiger Säure in wässriger Lösung.
$(BrOHAq, O^2)$	-13667	

Die in der Tabelle enthaltenen Wärmetönungen gelten selbstverständlich nur, wenn Brom als flüssiger Körper reagirt. Um die Wärmetönung kennen zu lernen, die einer Reaction entspricht, bei welcher das Brom als dampfförmiger Körper bei der mittleren Temperatur von 18—20° C. reagirt, ist die Wärmetönung der Tabelle für jedes ungebundene Bromatom der Reactionsformel um 3821^c zu vermehren. Für die Reaction $(Br^2{}_{gas}, O^5, Aq)$ findet man beispielsweise -35883^c.

V.

Jodsäure.

(Aus Pogg. Annal. Bd. 151, S. 198 ff., und Journ. f. prakt. Chemie [2] Bd. 11, S. 147 ff.)

---

1. Bildungswärme der Jodsäure und ihres Anhydrids.

Jodsäure wird bekanntlich leicht durch reducirende Mittel zersetzt, und fast ebenso leicht kann Jod durch oxydirende Mittel in Jodsäure übergeführt werden. Eine thermochemische Untersuchung der Jodsäure bietet deshalb keine Schwierigkeiten. Ich habe die

Bildungswärme derselben nach zwei Methoden gemessen, einmal durch Reduction von Jodsäure in wässriger Lösung durch Jodwasserstoff und dann durch Oxydation von Jodwasserstoff mittelst unterchloriger Säure, ebenfalls in wässriger Lösung.

a) Zersetzung der Jodsäure. Wenn Jodsäure und Jodwasserstoff auf einander in wässriger Lösung reagiren, so bildet sich Jod und Wasser. Zur vollständigen Zersetzung eines Molecüls Jodsäure sind 5 Molecüle Jodwasserstoff erforderlich, und es entstehen dann 3 Molecüle Jod und 3 Molecüle Wasser:

$$5\,HJ + 2\,JO_3H = 3\,J_2 + 3\,H_2O.$$

Die Wärmetönung dieser Reaction ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$(5\,JH\,Aq,\ JO^3H\,Aq) = 3\,(H^2, O) - 5\,(J, H, Aq) - (J, O^3, H, Aq).$$

Die unten mitgetheilten Versuche (Seite 160) haben für diese Reaction eine Wärmetönung

$$(5\,JH\,Aq,\ JO^3H\,Aq) = 83332^c,\ \text{Versuch No. } 796-98,$$

gegeben. Der aus der Berechnung folgende Werth für (J, O^3, H, Aq) stützt sich hier nur auf die Bildungswärme des Wassers und des Jodwasserstoffs. Man findet alsdann für die Bildungswärme der Jodsäure in wässriger Lösung:

$$(J, O^3, H, Aq) = 55884^c.$$

b) Die Bildung der Jodsäure. Wenn unterchlorige Säure auf Jodwasserstoffsäure in wässriger Lösung reagirt, und mehr als 3 Molecüle $Cl\,O\,H$ für jedes Molecül Jodwasserstoff zugegen sind, so bildet sich Jodsäure und Chlorwasserstoff:

$$3\,ClOH + JH = JO_3H + 3\,ClH.$$

Die Wärmetönung ist hier aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$(3\,ClOH\,Aq,\ JH\,Aq) = \begin{cases} (J, O^3, H, Aq) + 3\,(Cl, H, Aq) \\ -\,(J, H, Aq) - 3\,(Cl, O, H, Aq), \end{cases}$$

Die Berechnung verlangt nur die Kenntniss der Bildungswärme der Chlor- und Jodwasserstoffsäure und der unterchlorigen Säure; die letzte Grösse darf wohl nach der Seite 126 mitgetheilten

doppelten Bestimmung derselben als genau bekannt betrachtet werden. Nun ist nach den unten Seite 162 mitgetheilten Versuchen

$$(3\,ClOH\,Aq\,,\,JH\,Aq) = 70682^c,$$

und wenn wir dann den oben bestimmten Werth

$$(Cl, O, H, Aq) = 29934^c$$

benutzen, so resultirt für die Bildungswärme der Jodsäure in wässriger Lösung:

$$(J, O^3, H, Aq) = 55710^c.$$

Für die Wärmetönung der Reaction (J, O^3, H, Aq) haben wir nun zwei Werthe erhalten, von welchen der eine aus der Zersetzung, der andere aus der Bildung der Jodsäure abgeleitet wurde:

$$(J, O^3, H, Aq) = \begin{cases} a \,.\,.\,.\,.\; 55884^c \\ b \,.\,.\,.\,.\; 55710 \end{cases}$$

Mittel 55797^c.

Der Mittelwerth dieser nur wenig von einander abweichenden Resultate darf wohl als endgültig für die Wärmetönung bei der Bildung von Jodsäure in wässriger Lösung angenommen werden. Um aus diesem Werthe die Bildungswärme der krystallisirten Säure und ihres Anhydrids berechnen zu können, müssen wir die Lösungswärmen dieser beiden Körper kennen zu lernen suchen.

Lösungswärme der Jodsäure und ihres Anhydrids. Nach den Seite 162 mitgetheilten Versuchen ist die Wärmetönung bei der Lösung der Jodsäure in Wasser

$$(JO^3H, Aq) = -\,2166^c;$$

also negativ, wie die Lösungswärme des Anhydrids:

$$(J^2O^5, Aq) = -\,1792^c.$$

Aus dem ersten dieser Werthe folgt sehr wahrscheinlich, dass Jodsäure, JO_3H, beim Auflösen in Wasser sich nicht mit diesem zu einem höheren Hydrate verbindet.

Da nun 1 Molecül Jodsäure-Anhydrid und 1 Molecül Wasser 2 Molecüle Jodsäure bilden, so muss die folgende Relation stattfinden:

$$(J^2O^5, H^2O) + 2\,(JO^3H, Aq) = (J^2O^5, Aq),$$

und man findet dann für die Hydratbildung der Jodsäure

$$(J^2O^5, H^2O) = 2540^c,$$

d. h. wenn 1 Molecül Jodsäure-Anhydrid und 1 Molecül Wasser sich verbinden und 2 Molecüle Jodsäure, JO_3H, bilden, entsteht eine Wärmeentwicklung von 2540^c. Dieser Werth ist nur gering, wenn man erwägt, dass das Wasser vom flüssigen in den festen Zustand übergeht, welcher Aenderung allein eine Wärmetönung von 1440^c entspricht. Die Affinität des Anhydrids zum Wasser ist demnach sehr gering, und dadurch erklärt sich, dass Jodsäure sich leicht durch eine schwache Erwärmung in Anhydrid und Wasser spaltet. Die Leichtigkeit, mit welcher Jodsäure in Anhydrid übergeht, dürfte vielleicht darauf hindeuten, dass die Säure eine zweibasische ist, und dass ihr Molecül als $J_2O_6H_2$ aufgefasst werden muss. Wir werden in einem folgenden Abschnitte diese Frage eingehender behandeln.

Die Bildungswärme der krystallisirten Jodsäure, JO_3H, ist nunmehr einfach die Differenz zwischen der Bildungswärme der Säure in wässriger Lösung und der Lösungswärme derselben, denn es ist

$$(J, O^3, H) + (JO^3H, Aq) = (J, O^3, H, Aq).$$

Die beiden letzten Wärmetönungen sind nach dem schon Mitgetheilten -2166^c und $+55797^c$; folglich wird

$$(J, O^3, H) = 57963^c.$$

Zur Bestimmung der Bildungswärme des Jodsäureanhydrids hat man

$$(H^2, O) + (J^2, O^5) + (J^2O^5, Aq) = 2(J, O^3, H, Aq),$$

und da die Lösungswärme des Anhydrids (J^2O^5, Aq) zu -1792^c bestimmt worden ist, so wird

$$(J^2, O^5) = 45029^c.$$

Bei der Bildung des Jodsäureanhydrids aus Jod und Sauerstoff findet demnach eine sehr beträchtliche Wärmeentwicklung statt. Dieselbe ist etwa so gross wie diejenige bei der Reaction eines Molecüls Wasserstoff auf ein Molecül Chlor. In dieser Beziehung weicht die Jodsäure durch-

aus von der Chlor- und der Bromsäure ab, deren Bildung von einer beträchtlichen Wärmeabsorption begleitet ist; wir werden unten auf diese Erscheinung zurückkommen. Sehr wahrscheinlich ist eine direkte Ueberführung von Jod in Jodsäure möglich.

---

2. Bildungswärme des jodsauren Kalis.

Wie wir oben die Bildungswärme des chlorsauren und des bromsauren Kalis berechneten, so wollen wir auch diejenige des normalen jodsauren Salzes suchen. Die Berechnung verlangt die Kenntniss der Bildungswärme des Kalihydrats und der Jodsäure in wässriger Lösung, der Neutralisationswärme des jodsauren Kalis und der Lösungswärme desselben, sowie auch der Bildungswärme des Wassers, denn es ist:

$$\left.\begin{array}{l}(J, O^3, H, Aq)\\(K, O, H, Aq)\\(JO^3HAq, KOHAq)\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}(H^2, O)\\(K, J, O^3)\\(KJO^3, Aq).\end{array}\right.$$

Von den Gliedern der linken Seite der Gleichung ist die Bildungswärme der Jodsäure (siehe oben) 55797^c, diejenige des Kalihydrats in wässriger Lösung 116460^c (vgl. Band 3) und die Neutralisationswärme der Jodsäure, auf Kali bezogen, 13810^c (vgl. Band 1, Seite 242). Von den Gliedern der rechten Seite der Gleichung ist das erste die Bildungswärme des Wassers oder 68357^c; das zweite Glied ist die gesuchte Grösse, und das dritte oder die Lösungswärme des normalen jodsauren Kalis folgt aus den Versuchen Seite 163, sie ist

$$(KJO^3, Aq) = -6779^c.$$

Durch Einsetzung dieser Werthe in die Gleichung findet man für die Bildungswärme des krystallisirten normalen jodsauren Kalis

$$(K, J, O^3) = 124489^c.$$

Eine Vergleichung dieses Werthes mit der Bildungswärme des Jodkaliums, welche nach meinen Untersuchungen (vgl. Band 3)

$$(K, J) = 80130^c$$

beträgt, führt zu dem interessanten Resultat, dass eine Zersetzung von jodsaurem Kali in Jodkalium unter Entwicklung

von Sauerstoff eine Wärmeabsorption von 44359° zeigen würde, während die entsprechende Zersetzung der bromsauren und chlorsauren Salze unter einer starken Wärmeentwicklung von beziehungsweise 11248° und 9770° stattfindet. Dieser enorme Unterschied in der Wärmetönung der scheinbaren gleichartigen Processe findet eine genügende Erklärung in der starken scheinbaren Affinität des Jods zum Sauerstoff.

---

3. Experimentelle Beilagen.

a) Zersetzung der Jodsäure durch Jodwasserstoff.

Ebenso wie in den Seite 129 besprochenen Versuchen wurde anstatt reiner Jodwasserstoffsäure eine Mischung von Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure benutzt; da die Neutralisationswärme der beiden Säuren gleich gross ist, so entsteht dadurch keine Aenderung der Wärmetönung des Processes. Die Reaction ist die folgende:

$$5\,ClH + 5\,JK + JO_3H = 3\,J_2 + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

In jedem Versuche wurde $\frac{1}{10}$ Molecül Jodsäure durch $\frac{1}{8}$ Molecül Jodwasserstoff reducirt. Die Zusammensetzung der Lösungen war

$$A = HJO^3Aq \quad = 18328 \text{ Grm.}$$
$$B = HCl.KJAq = \ \ 3803 \text{ Grm.}$$

Die Versuche selbst gaben folgende Resultate:

$$(5\,KJ.ClH\,Aq,\ JO^3H\,Aq)$$

a	$\frac{1}{10}$ JO^3HAq = 458,2 Grm.		
b	$\frac{1}{8}$ $HCl.KJAq$ = 475,4 Grm.		
	p = 8 Grm. und n = 40.		
No.	796	797	798
T	18,5°	18,5°	18,0°
t_a	18,580	18,620	17,990
t_b	18,650	15,580	17,725
t_c	20,900	20,880	20,150
R	83281°	83114°	83600°.

Die Berechnung wird nach der Formel (2) Seite 132 durchgeführt. Es ist

$$q_a = 18328 - JO^3H = 18152 \text{ Grm.}$$

Die Mischung erhält folgende Zusammensetzung und Gewicht:

$$6J + 5KCl + V = n(a + b) = 37343 \text{ Grm.}$$

Der Werth

$$q_c = n(a + b)s_c = n(a + b) - (N + x)$$

wird in folgender Weise berechnet.

	N	+	x		
6 J	762	−	42		
5 K Cl	372	+	120		
$N + x$	1134	+	78	=	1212 Grm.
		$n(a+b)$		=	37343 „
$q_c = n(a+b) - (N+x)$				=	36131 Grm.

Die Formel für die Berechnung wird demnach

$$R = (t_b - t_a)\,18152 + (t_c - t_b)\,(36131 + 320).$$

Der Mittelwerth der obigen Versuchsreihe ist

$$(5JK.HClAq, JO^3HAq) = 83332^c.$$

b) Bildung von Jodsäure aus Jodwasserstoff und unterchloriger Säure.

Zur vollständigen Oxydation des Jodwasserstoffs zu Jodsäure sind 3 Molecüle unterchloriger Säure nöthig. Anstatt Jodwasserstoff wurde Jodkalium benutzt; die Wärmetönung erleidet dadurch keine Aenderung, weil die Neutralisationswärmen der Jod- und Chlorwasserstoffsäure und der Jodsäure gleich gross sind. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{25}$ Molecül Jodkalium vollständig oxydirt. Die Einzelheiten der Versuche sind die folgenden:

(KJAq, 3ClOHAq)

A	KJAq = 11265 Grm.
B	ClOHAq = 3615 „
a	$\frac{1}{25}$KJAq = 450,6 „
b	450 Grm. der Lösung *B*
	$p = 8$ Grm. und $n = 25$.

No.	799	800
T	18,0°	18,0°
t_a	17,915	17,995
t_b	18,070	18,143
t_c	21,160	21,233
R	70722°	70642°.

Für die Berechnung nach der Formel (2) S. 132 ist $q_a = 11081$ Grm. und $q_c = 22322$ Grm. zu setzen. Das Mittel der Resultate ist

(KJAq, 3ClOHAq) = 70682°.

c) Lösungswärme der Jodsäure und des Jodsäureanhydrids.

Die Versuche zur Ermittlung der Lösungswärme der Jodsäure und des Anhydrids derselben sind in der folgenden Tabelle enthalten. Von der Jodsäure wurde in jedem Versuche $\frac{1}{8}$ Molecül JO_3H in 450 Grm. Wasser gelöst, während die Versuche über das Jodsäureanhydrid mit $\frac{1}{20}$ Molecül J_2O_5 und 500 Grm. Wasser angestellt wurden.

No.	(JO^3H, Aq)		(J^2O^5, Aq)	
	801	802	803	804
Menge der Säure	$\frac{1}{8}$ Mol.		$\frac{1}{20}$ Mol.	
Wasserwerth des Calorimeters m. d. Wasser	455 Grm.		505 Grm.	
Temperatur der Luft	18,2°	17,7°	17,5°	17,5°
„ des Wassers	18,360	18,120	17,685	17,585
„ der Lösung	17,770	17,520	17,510	17,405
Resultat pro Molecül	−2148°	−2184°	−1767°	−1818°

Als Mittel erhalten wir demnach folgende Werthe:

$$(J\,O^3H, Aq) = -2166^c$$
$$(J^2O^5, Aq) = -1792,$$

woraus dann für die Hydratbildung folgt:

$$(J^2O^5, Aq) - 2\,(J\,O^3H, Aq) = (J^2O^5, H^2O) = 2540^c.$$

d) Lösungswärme des jodsauren Kalis.

Reines normales jodsaures Kali wurde in Wasser gelöst; das Gewicht des gelösten Salzes (n) war 20 bis 25 Grm. und dasjenige des Wassers 900 Grm.; der Wasserwerth des Calorimeters betrug 8 Grm. Da das Moleculargewicht eines Molecüls $K\,J\,O_3$ 214 Grm. beträgt, so wird die Formel für die Berechnung

$$R = \frac{214}{n}(t_2 - t_1)\,908.$$

$(K\,J\,O^3, Aq)$

No.	805	806	807
T	18,2°	18,2°	18,0°
t_1	18,823	18,750	18,740
t_2	17,950	18,055	18,040
n	25gr	20gr	20gr
R	— 6785c	— 6752c	— 6801c

Der Mittelwerth der drei Versuche ist

$$(K\,J\,O^3, Aq) = -6779^c.$$

4. Numerische Resultate.

In der folgenden Tabelle sind die numerischen Resultate, zu welchen die Untersuchungen über die Jodsäure führten, zusammengestellt. Sie beziehen sich selbstverständlich alle auf Jod im festen Zustande.

Jodsäure.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(J^2, O^5)	45029c	Bildung des Anhydrids, der Säure und des Kaliumsalzes aus den Elementen.
(J, O^3, H)	57963	
(J, O^3, K)	124489	
(J^2O^5, Aq)	−1792	Lösungswärme derselben drei Körper.
(JO^3H, Aq)	−2166	
(JO^3K, Aq)	−6779	
(J^2O^5, H^2O)	+2540	Hydratbildung.
(J^2, O^5, Aq)	43237	Bildung d. Anhydrids, d. Säure u. d. Kaliumsalzes in wässriger Lösung aus den Elementen.
(J, O^3, H, Aq)	55797	
(J, O^3, K, Aq)	117710	
(KJ, O^3)	44359	Oxydation d. Jodkaliums zu jodsaurem Kali u. des Jodwasserstoffs zu Jodsäure auf trocknem Wege oder in wässriger Lösung.
$(KJAq, O^3)$	42690	
(HJ, O^3)	63999	
$(HJAq, O^3)$	42626	

VI.

Ueberjodsäure.

(Aus Journ. f. prakt. Chemie [2] Bd. 11, Seite 150 ff.)

Die Ueberjodsäure habe ich in ähnlicher Weise wie die Jodsäure untersucht, indem ich eine wässrige Lösung mit Zinnchlorür reducirte und die Wärmetönung bestimmte; die Reduction der Säure findet sehr leicht und vollständig statt. Die Concentration der Ueberjodsäurelösung war $JO_6H_5 + 2000\ H_2O$; diejenige des Zinnchlorürs $SnCl_6H_4Aq = 9234$ Grm. Von der ersten Lösung wurde in jedem Versuche $\frac{1}{80}$ Molecül und von der

zweiten Lösung $\frac{1}{19}$ Molecül, d. h. etwas mehr als zur völligen Reduction nöthig, benutzt. Die Beobachtungsdaten sind in der folgenden Tabelle enthalten.

$(J\,O^6\,H^5\,Aq\,,\,4\,Sn\,Cl^6\,H^4\,Aq)$

No.	808	809
T	19,8°	19,8°
t_a	19,535	19,600
t_b	19,395	19,455
t_c	22,565	22,640
R	228009ᶜ	228932ᶜ

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = 80\,[(t_b - t_a)\,450 + (t_c - t_b)\,919];$$

der Wasserwerth des unteren Behälters oder p war 8 Grm. Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 228470ᶜ.

Da bei der Reduction 1 Molecül Jodwasserstoffsäure und 2 Molecüle Wasser gebildet und 4 Molecüle Zinnchlorür oxydirt werden, so erhält man

$$228470^c = \begin{cases} (J\,,H\,,Aq) + 2\,(H^2\,,O) \\ + 4\,(Sn\,Cl^6\,H^4\,Aq\,,\,O) - (J\,,O^6\,,H^5\,,Aq). \end{cases}$$

Nach den schon oben besprochenen Zahlenwerthen der drei Reactionen der rechten Seite der Gleichung resultirt

$$(J\,,O^6\,,H^5\,,Aq) = 184400^c$$

als **Bildungswärme der Ueberjodsäure in wässriger Lösung.**

Wollte man die Säure als $J\,O_4\,H + 2\,H_2\,O$ betrachten und die Bildung des ersten Theils suchen, so müsste man von der obigen Zahl $2\,(H^2\,,O) = 136720^c$ abziehen, und es bliebe dann

$$(J\,,O^4\,,H\,,Aq) = 47680^c.$$

Somit findet auch für diese Reaction eine Wärmetönung statt, die jedoch etwas kleiner ist als die bei der entsprechenden Bildung der Jodsäure:

$$(J\,,O^3\,,H\,,Aq) = 55800^c.$$

Die Lösungswärme der Ueberjodsäure wurde durch Auflösen von 32,07 Grm. Säure in 600 Grm. Wasser bestimmt. Der Wasserwerth des Calorimeters war 7 Grm. und die beobachteten Temperaturen die folgenden:

(JO^6H^5, Aq)

No.	T	t_a	t_b	R
810	18,6°	18,610°	18,290°	— 1379°

Für die Bildung der krystallisirten Säure aus den Elementen findet man demnach den Werth

$$(J, O^6, H^5) = 184400^c + 1380^c = 185780^c,$$

da die latente Wärme sich zu obiger Zahl hinzuaddirt.

Für die verschiedenen Bildungsweisen der Ueberjodsäure gelten nunmehr folgende Werthe:

Ueberjodsäure.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(J, O^6, H^5)	185780°	Die Säure aus den Elementen gebildet.
(JO^6H^5, Aq)	— 1380	Lösungswärme derselben.
(J, O^6, H^5, Aq)	184400	Hydrat in wässriger Lösung gebildet.
(J, O^4, H, Aq)	47680	Partielles Anhydrid aus den Elementen gebildet.
$(JHAq, O^4)$	34510	Oxydation von JHAq.
(J^2, O^7, Aq)	27000	Anhydrid in wässriger Lösung gebildet.
$(JO^6H^5Aq, KOHAq)$	5150	Neutralisation (Bd. I, Seite 244 ff.)
$(JO^6H^5Aq, 2KOHAq)$	26590	

VII.

Theoretische Betrachtungen über die Säuren des Chlors, Broms und Jods.

1. Jodsäure und Ueberjodsäure.

Die Ueberjodsäure schliesst sich der Jodsäure sehr nahe an, wenn diese, wie ich oben angedeutet habe, als $J_2O_6H_2$, jene als $H_3JO_6H_2$ betrachtet wird, indem hier ein Jodatom durch 3 Wasserstoffatome ersetzt ist. Dadurch erklärt sich nicht allein der zweibasische (obgleich 5atomige) Charakter der Ueberjodsäure, sondern auch die grosse Aehnlichkeit der Zersetzungen der beiden Säuren und die grosse Leichtigkeit, mit welcher sie reducirt werden, in welcher Beziehung sie sich wesentlich von der Chlor- und der Bromsäure unterscheiden. Es ist dieses um so auffallender, als die letztgenannten Säuren eine weit geringere Bildungswärme als die Säuren des Jods zeigen.

Auch die Bildungswärme der beiden Säuren zeigt bemerkenswerthe Analogien; es ist nämlich nach den mitgetheilten Resultaten

Jodsäure	$(J^2, O^6, H^2, Aq$	$= 111590^c$	$= 3 . 37197^c$
Ueberjodsäure	(J, O^6, H^5, Aq)	$= 184400$	$= 5 . 36880$
Substitution von J durch H_3		$= 72810^c$	$= 2 . 36405^c$.

Die Bildungswärmen der beiden Säuren stehen demnach in dem einfachen Verhältniss wie 3 : 5.

Die Säuren zersetzen sich ferner leicht durch Jodwasserstoffsäure in Jod und Wasser; die diesen Process begleitenden Wärmetönungen sind die folgenden:

Jodsäure.		Ueberjodsäure.	
(J^2, O^6, H^2, Aq)	$= 111590^c$	(J, O^6, H^5, Aq)	$= 184400^c$
$10(J, H, Aq)$	$= 131700$	$7(J, H, Aq)$	$= 92190$
	243290		276590
$6(H^2, O)$	$= 410160$	$6(H^2, O)$	$= 410160$
$(J^2O^6H^2Aq, 10JHAq)$	$= 166870^c$.	$(JO^6H^5Aq, 7JHAq)$	$= 133570^c$.

Die beiden letzten Zahlen zeigen die Wärmetönungen bei der Reduction der beiden Säuren durch Jodwasserstoffsäure auf nassem Wege; nun ist der Werth

für Jodsäure	166870°	=	5 . 33374°
„ Ueberjodsäure	133570	=	4 . 33392;

und die diese Reactionen begleitenden Wärmetönungen verhalten sich demnach wie 5 : 4.

Derartige Phänomene verdienen stets hervorgehoben zu werden, obgleich man von dem augenblicklichen Standpunkte der Wissenschaft aus kaum eine genügende Erklärung derselben zu geben vermag.

Die analoge Zersetzung der Chlorsäure durch Chlorwasserstoff und der Bromsäure durch Bromwasserstoff in wässriger Lösung würde folgende Wärmetönungen geben:

für die Chlorsäure	— 30920°
„ „ Bromsäure	+ 101520.

Die Differenz dieser beiden Zahlen ist aber 132440c, fast gleich der Wärmetönung bei der ähnlichen Zersetzung der Ueberjodsäure, 133570°, oder das 4fache der genannten Constante. Die Zersetzungen dieser vier Säuren durch ihre entsprechenden Wasserstoffsäuren zeigen somit folgende Wärmetönungen:

		Differenz.
für die Chlorsäure	— 30920°	
		132440°
„ „ Bromsäure	+ 101520	
		65350
„ „ Jodsäure	+ 166870	
		33300
„ „ Ueberjodsäure	+ 133570	

Dass die Differenzen Multipla derselben Grösse sind und sich wie 4 : 2 : 1 verhalten, dürfte wohl zweifellos sein, und es scheint, als ob die Bildungswärmen selbst — 1, resp. + 3, 5, 4 mal dieselbe Constante enthalten.

---

2. Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure.

Ein Vergleich der Werthe für die Jodsäure mit denen der Bromsäure und der Chlorsäure führt zu dem interessanten Ergebniss, dass nämlich die Chlor- und die Bromsäure

analog gebildete Körper sind, sich aber wesentlich von der Jodsäure entfernen. Da die erstgenannten Säuren nicht als feste Körper bekannt sind, so muss man die drei Säuren als wässrige Lösungen vergleichen. Die Bildungswärmen dieser Lösungen sind:

$$(Cl^2, O^5, Aq) = -20480^c$$
$$(Br^2, O^5, Aq) = -43520$$
$$(J^2, O^5, Aq) = +43240.$$

Während die Affinität des Sauerstoffs zum Chlor und Brom negativ und zwar negativ grösser beim Brom als beim Chlor ist, wird die Affinität beim Jod positiv. Nach dem, was aus der Affinität der entsprechenden Wasserstoffsäuren hervorgeht, hätte man erwarten können, dass auch in den Sauerstoffsäuren das Brom die Mitte zwischen Chlor und Jod einnimmt. Für die Bildung der Wasserstoffsäuren haben wir nach meinen Versuchen, Seite 37,

$$(Cl, H, Aq) = 39320^c$$
$$(Br, H, Aq) = 28380$$
$$(J, H, Aq) = 13170,$$

welche Zahlen mit der leichten Zersetzbarkeit der Jodwasserstoffsäure durch Brom oder Chlor, und derjenigen der Bromwasserstoffsäure durch Chlor im Einklang stehen. Vergleichen wir diese Zahlen mit der Bildungswärme der Hydrate:

$$(Cl, O^3, H, Aq) = 23940^c$$
$$(Br, O^3, H, Aq) = 12420$$
$$(J, O^3, H, Aq) = 55800,$$

so folgt, dass, wenn die Wasserstoffsäuren durch Oxydation in die entsprechenden Sauerstoffsäuren übergehen, für die Chlor- und Bromwasserstoffsäure eine Wärmebindung, für die Jodwasserstoffsäure dagegen eine Wärmeentwicklung eintritt, und zwar ist

$$(ClHAq, O^3) = -15380^c$$
$$(BrHAq, O^3) = -15960$$
$$(JHAq, O^3) = +42630.$$

Die Wärmetönung ist für die Oxydation der Chlor- und Bromwasserstoffsäure etwa gleich gross, durchschnittlich — 15670^c; für

die Oxydation der Jodwasserstoffsäure zu Jodsäure aber um 58200^c grösser. Man kann aus diesem grossen Unterschied mit Recht den Schluss ziehen, dass die Funktion der drei Sauerstoffatome der Jodsäure eine ganz andere ist als diejenige der Sauerstoffatome der beiden andern Säuren, oder mit andern Worten, dass die Constitution der Säuren verschieden ist.

Eine ähnliche Erscheinung beobachten wir an den Kalisalzen der Säuren. Wir fanden für die Bildungswärme derselben:

$$(K, Cl, O^3) = 95840^c$$
$$(K, Br, O^3) = 84062$$
$$(K, J, O^3) = 124489.$$

Man sieht gleich, dass während das bromsaure Kali eine geringere Bildungswärme als das chlorsaure Salz besitzt, diejenige des jodsauren weit grösser ist als die des letztgenannten Salzes.

Im Einklang mit dieser Erscheinung steht die bekannte Beobachtung, dass Jod das chlorsaure Kali leicht zersetzt und jodsaures Salz bildet. Der Process ist von einer Wärmeentwicklung von 28649^c begleitet.

Wenn man die Bildungswärme der besprochenen Salze mit derjenigen des Chlor-, Brom- und Jodkaliums vergleicht, so findet man die Wärmetönung, welche einer Bildung derselben aus den letzteren durch Oxydation entsprechen würde. Man hat

$$(K, Cl) = 105610^c$$
$$(K, Br) = 95310$$
$$(K, J) = 80130.$$

Diese Werthe sind um eine fast constante Grösse (durchschnittlich um 85560^c) grösser als die Bildungswärme der drei Wasserstoffsäuren, und die drei Kaliumverbindungen besitzen demnach eine ähnliche Constitution wie diese. Vergleichen wir sie aber mit der Bildungswärme der oben besprochenen drei Salze, dann findet man:

$$(K, Cl, O^3) - (K, Cl) = - 9770^c$$
$$(K, Br, O^3) - (K, Br) = - 11248$$
$$(K, J, O^3) - (K, J) = + 44359.$$

Die Resultate haben ganz denselben Charakter wie die oben für die freien Säuren gefundenen. Während die Oxydation des Chlor- und Bromkaliums von einer Wärmebindung be-

gleitet sein würde, ist dagegen die Oxydation von Jodkalium zu jodsaurem Kali mit einer bedeutenden Wärmeentwicklung verbunden. Zweifellos ist die Constitution des letzten Salzes verschieden von derjenigen der beiden anderen Salze; höchst wahrscheinlich ist die Jodsäure eine zweibasische Säure, wie ich in einem späteren Abschnitte näher begründen werde.

Das Jod zeigt sowohl in der Ueberjodsäure als in der Jodsäure eine grosse Affinität zum Sauerstoff, insofern man von der Bildungswärme auf die Grösse der Affinität schliessen darf (vgl. Seite 3); selbst das Jodsäureanhydrid würde bei einer direkten Bildung aus Jod und Sauerstoff eine beträchtliche Wärmeentwicklung (45030^c) geben. Sehr wahrscheinlich wird man, gestützt auf diese Erfahrung, auch eine leichtere Darstellungsart dieser Säure auffinden können. Jedenfalls steht fest, dass unter den drei Körpern, Chlor, Brom und Jod, das Brom die geringste und das Jod die grösste Affinität zum Sauerstoff besitzt, während dem Wasserstoff gegenüber bekanntlich das Chlor die grösste und das Jod die geringste Affinität zeigt.

B. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

(Aus Journ. f. prakt. Chemie 1880 [2]; Bd. 21, S. 449—478.)

Die folgende Untersuchung umfasst sämmtliche Oxydationsstufen des Stickstoffs: Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, salpetrige Säure, Stickstoffdioxyd und Salpetersäure. Schon weiter oben (Seite 77 ff.) ist das Hydroxylamin gleichzeitig mit dem Ammoniak behandelt worden.

Der Gang der Untersuchung ist der folgende: Stickstoffoxyd wurde durch gasförmigen Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd oxydirt; das gebildete gasförmige Produkt wird durch Wasser absorbirt und in salpetrige Säure und Salpetersäure zersetzt, die entstandene Lösung alsdann theils durch Chlor, theils durch übermangansaures Kali zu Salpetersäure oxydirt. Die Wärmetönung jedes dieser Processe wurde gemessen und aus derselben die Bildungswärme der salpetrigen Säure, des Stickstoffdioxyds und der Salpetersäure berechnet, indem diese Körper aus Stickstoffoxyd als Radical gebildet gedacht werden. Die Bildungswärme dieses Radikals wurde durch Zersetzung des Ammoniumnitrits bei höherer Temperatur ermittelt, und diejenige des Stickstoffoxyduls durch Zersetzung desselben durch Wasserstoff.

I.

Zersetzung des Ammoniumnitrits in Stickstoff und Wasser.

1. Aeltere Untersuchungen.

Die Wärmetönung bei der Zersetzung des Ammoniumnitrits var vorher von Herrn Berthelot gemessen worden, und nach lieser Messung sollte 1 Molecül $NO^2.NH^4$ sich in Wasser und ticksstoff mit einer Wärmeentwicklung von 80400ᶜ umsetzen.)ie hierher gehörenden Versuche (Ann. chim. phys. [5] 5, 17 nd 6, 159) können aber nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch iachen. Die Zersetzung des Ammoniumnitrits wurde von [errn Berthelot in der Art ausgeführt, dass eine concentrirte ösung des Salzes, welche in einem inneren Raume des Calori- ieters sich befand, durch Berührung mit einem bestimmten uantum Wasser erhitzt und zersetzt wurde. Es fehlen in der bhandlung die originalen Beobachtungen, nur das Resultat ist folgender Weise gegeben:

1.	Versuch	+ 78200ᶜ,	zersetztes Nitrit	0,277	Grm.
2.	„	+ 80400	„ „	0,890	„
3.	„	+ 76800	„ „	0,274	„
4.	„	+ 81200	„ „	0,138	„

Ferner geht hervor, dass das Calorimeter mit etwa 800 Grm. 'asser beschickt gewesen ist, und dass die Erwärmung durch 5 Grm. Wasser, welche auf etwa 90⁰ erhitzt waren, erreicht wurde.

Da nun 1 Molecül $NO^2.NH^4$ oder 64 Grm. durch Zer- tzung 22290 Ccm. Stickstoffgas und 80400 Wärmeeinheiten ében, so lässt sich theils das in den vier Versuchen entwickelte olum Stickstoff, theils die durch diese Zersetzung dem Calori- ieter zugeführte Wärmemenge berechnen. Die Berechnung iebt für den

1.	Versuch	97	Ccm.	Stickstoff	und	346	Wärmeeinheiten,
2.	„	309	„	„	„	1112	„
3.	„	96	„	„	„	342	„
4.	„	48	„	„	„	172	„

Ausser dieser Wärmemenge wurde aber in jedem Versuche zur Erwärmung der Nitritlösung 25 Grm. Wasser von etwa 90° zugefügt, d. h. etwa 2000 Wärmeeinheiten an das Calorimeter abgegeben. Im günstigsten Falle, nämlich im 2. Versuche, betrug demnach die von aussen zugeführte Wärme das Doppelte derjenigen, welche durch den Zersetzungsprocess entwickelt wurde; in den anderen Versuchen ist sie aber sechs bis zwölf Mal so gross als die zu messende Wärmemenge. Unter solchen Umständen ist es schwierig, ein einigermassen genaues Resultat zu erzielen, indem sämmtliche Fehler sich zu der zu messenden kleineren Grösse addiren. Da ferner die Quantität des zersetzten Salzes in dem einen Versuche $\frac{1}{70}$ Molecül, in den anderen dagegen nur $\frac{1}{230}$ bis $\frac{1}{460}$ Molecül betrug, so ist es einleuchtend, dass jeder kleine Fehler in der Messung bei der Berechnung der Wärmetönung aufs Molecül sehr vervielfältigt wird.

Herr Berthelot hat auch diesen Uebelstand gefühlt, indem er nur das in dem zweiten Versuche gewonnene Resultat als endgültig benutzt; aber dadurch reducirt sich factisch die Zuverlässigkeit des Resultates auf diejenige eines einzelnen Versuches, in welchem dennoch die hinzugeführte Wärme das Doppelte der zu messenden beträgt, und dessen Resultat mit 70 multiplicirt werden muss, um den Werth der Wärmetönung für 1 Molecül zu geben. Ich hielt es deshalb für nothwendig, zur Feststellung der fraglichen Grösse Versuche unter günstigeren Bedingungen auszuführen.

In meinen Versuchen wird ebenfalls eine concentrirte Lösung des Nitrits durch Erwärmung zersetzt, aber anstatt diese durch Hinzufügung von warmem Wasser hervorzubringen, wurde sie durch eine kleine Wasserstoffflamme erreicht. Dadurch wurde es möglich, dem Calorimeter stets eine constante Wärmemenge zuzufügen, und gleichzeitig diese Wärmemenge auf ein Minimum zu reduciren. Während in Herrn Berthelot's Versuchen die hinzugeführte Wärmemenge das zwei- bis zwölffache der durch die Reaction entwickelten beträgt, ist sie in meinen Versuchen

nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ derselben; d. h. die zur Erwärmung verwendete Wärmemenge beträgt in meinen Versuchen nur $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{24}$ derjenigen, welche Herr Berthelot in seinen Versuchen benutzen musste, um dieselbe Grösse der Zersetzung hervorzubringen. Ferner beträgt die in meinen Versuchen entwickelte Stickstoffmenge 442 bis 766 Ccm., während Herr Berthelot nur in einem Versuche 300 erreichte, in den drei übrigen aber unter 100 Ccm.[1]) Die Construction meines Apparates gestattet eine leichte Durchführung vieler Versuche nach einander, während der Apparat, dessen Herr Berthelot sich bediente, nach jedem Versuche theilweise zerbrochen wurde.

---

2. Beschreibung des Calorimeters und der übrigen Vorrichtungen.

Die umstehende Zeichnung, Fig. 1, giebt ein Bild der wichtigsten Theile des zur Zersetzung des Ammoniumnitrits benutzten Calorimeters. *AA* ist ein cylindrisches, 2 Liter fassendes Gefäss, welches mit Wasser gefüllt, in dem gewöhnlichen doppelten Mantel meines Calorimeters, wie ich es öfters beschrieben, angebracht wird. Durch den Boden dieses Gefässes geht eine, an beiden Enden offene, metallene Röhre *a*, welche oben konisch abgeschliffen ist. Auf diesem Konus ist der übrige Theil des Calorimeters, der ganz aus dünnem Platinblech gefertigt ist, luftdicht befestigt. Die Röhre *a* ist aufwärts durch die kegelförmige Röhre *b* verlängert, deren oberes weitere Ende durch eine luftdicht angelöthete dünne Platinschale *c* geschlossen ist. Der kegelförmige Raum *b* bildet die Wärmekammer, in welcher eine ganz kleine, durch Sauerstoff genährte Wasserstoffflamme brennt; er ist ganz von dem übrigen Raum des Calorimeters

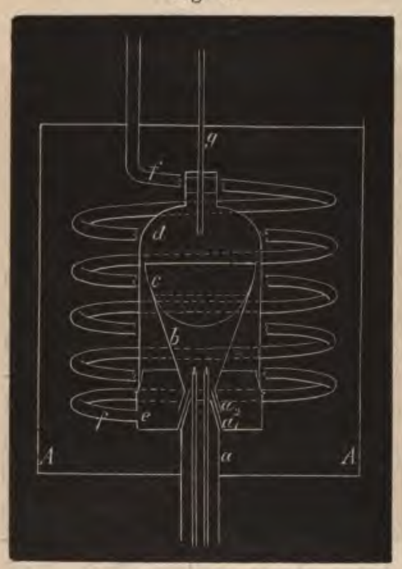
---

[1]) In der oben citirten Abhandlung, Ann. chim. phys. [5] 5, 26, welche die Beschreibung des benutzten Apparates enthält, theilt Herr Berthelot mit, dass es nothwendig ist, den Versuch in der Art zu leiten, dass die Stickstoffmenge wenigstens 500 Ccm. betrage; aber in der zweiten Abhandlung Bd. 6, 160, wo die Versuche mitgetheilt werden, findet man nur die genannten 4 Versuche, von denen der eine 300, die anderen aber weniger als 100 Ccm. gegeben haben.

getrennt. Die durch die Verbrennung gebildete geringe W
menge, etwa 0,2 Grm., verdichtet sich an den Wänden der
a, welche vom Wasser des Calorimeters umspült ist. Die f
Verbrennung bestimmten Gase werden durch enge und
wandige Glasröhren, deren obere Enden aus eingeschmo
dünnen Platinröhren bestehen, zugeführt.

Die Wärmekammer *b* und die Platinschale *c*, in welch
Zersetzung des Ammoniumnitrits durch Erwärmung gesc
soll, sind von dem
drischen, oben abgeru
Platingefässe *d e* umgeb
durch dieses von der
rung mit dem Wasse
Calorimeters abgeschloss
hat zwei Oeffnungen:
die spiralförmig gewu
1,8 Meter lange
röhre *ff*, welche obe
dem Calorimeter hera
und dazu bestimmt is
sich durch den Proces
wickelnden Gase zum
apparat zu führen, na
sie ihre Wärme ans V
des Calorimeters abge
haben und oben einen
nen Tubus, durch welch

Fig. 1.



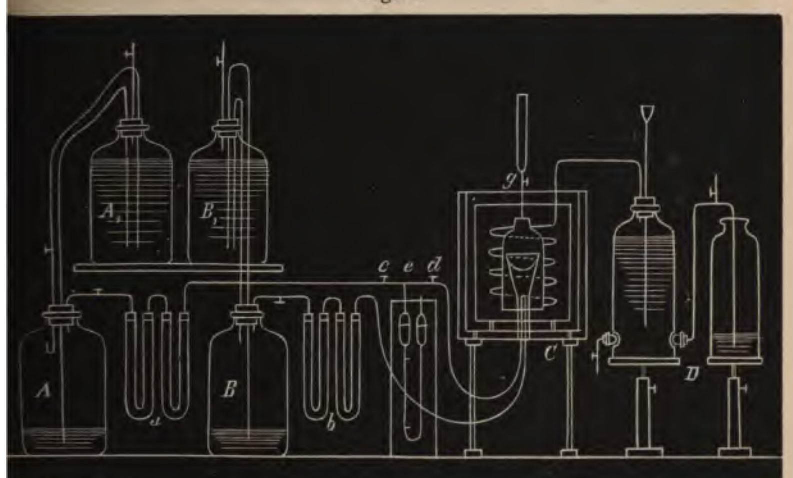
Flüssigkeit, welche in der Platinschale *c* zersetzt werden
hineingebracht werden kann. Das Rohr *g* ist oberhalb des C
meters durch einen gläsernen Hahn geschlossen, jenseits
das Rohr sich etwas erweitert, um die zu verwendende Flüss
zu fassen (siehe Fig. 2).

Zur Bestimmung der Wärmetönung bei der Zersetzun
Ammoniumnitrits sind nun folgende Messungen nothw
1) die Wärmemenge, welche durch die Verbrennung des W
stoffs zugeführt wird; 2) die totale Wärmemenge, welche da
lorimeter während des Zersetzungsversuches empfängt, und
Grösse der Zersetzung.

a) Messung der durch die Verbrennung des Wasserstoffs hinzugeführten Wärmemenge.

Durch die von mir schon früher beschriebenen Gasbehälter (Band I, Seite 31, Tafel II, *M N*) verschafft man sich leicht einen völlig regelmässigen Luftstrom von bestimmter Geschwindigkeit. Diese Behälter sind in der unten stehenden Zeichnung, Fig. 2, die einen Ueberblick über den ganzen Apparat darbietet, durch AA_1 und BB_1 bezeichnet. Da aber in diesen Versuchen nur ein sehr schwacher Gasstrom zur Verwendung kommt, etwa 70 Ccm. in

Fig. 2.



der Minute, so ist eine besondere Vorrichtung nothwendig. An der Wasserstoffgasleitung befinden sich desshalb zwei kleine Glashähne *c* und *d* und zwischen denselben ein sehr sensibles Manometer *e*, an welchem man eine Druckdifferenz von 0,05 Mm. Wasserdruck noch wahrnehmen kann. Man regulirt den Wasserstoffstrom durch Benutzung dieser beiden Hähne in der Art, dass einerseits der Wasserstoffstrom die gewünschte Geschwindigkeit erhält, andererseits die Druckdifferenz am Manometer *e* etwa 200 Mm. beträgt (etwa 10 Mm. Wasserdruck entsprechend). Ist dieses erreicht worden, so lässt man bei allen Versuchen die Stellung des Hahnes *d* unverändert, während man etwaige kleine Druckänderungen leicht durch den Hahn *c* beseitigt. Ist der Widerstand, den der

Hahn d dem Luftstrome darbietet, im Vergleich mit dem übrigen Widerstande der Leitung von d bis zum Ende, sehr gross, so wird die durchströmende Luftmenge bei gleich bleibender Temperatur und atmosphärischem Drucke nur von der Druckdifferenz bei e abhängig sein, und es wird durch diese Vorrichtung möglich, in den verschiedenen Versuchen genau dieselbe Wasserstoffmenge in derselben Zeit zum Calorimeter zu führen.

Wenn der Wasserstoff- und der Sauerstoffstrom regulirt, das Calorimeter mit Wasser gefüllt und die Temperatur desselben abgelesen ist, dann wird der Wasserstoff ausserhalb des Calorimeters angezündet; man beobachtet am Manometer, ob eine Druckänderung eingetreten ist, regulirt nöthigenfalls und führt alsdann, wenn die Sekundenuhr die volle Minute angiebt, die beiden mit einander verbundenen Leitungsrohre durch die Oeffnung a (Fig. 1) des Calorimeters in dasselbe hinein. Nach Verlauf von drei Minuten wird der Wasserstoffstrom unterbrochen, und, wenn nach einigen Minuten die Temperaturdifferenzen des Calorimeters ausgeglichen sind, die Temperatur desselben abgelesen. Man entleert das Wasser des Calorimeters und wiederholt den Versuch mehrmals, indem man jedesmal das Calorimeter mit Wasser von der Temperatur der Luft anfüllt. Der mittlere Werth dieser Beobachtungen, welche nur um Tausendtheile eines Grades differiren, giebt demnach die Erwärmung, welche der Verbrennung des Wasserstoffs im Calorimeter entspricht.

b) Messung der Zersetzungswärme des Ammoniumnitrits.

Man wiederholt den eben besprochenen Versuch in derselben Weise, nur mit der Aenderung, dass man etwa 1 Ccm. einer concentrirten Lösung des Salzes in die Platinschale c (Fig. 1) des Calorimeters hineinlässt. Sobald alle Theile des Calorimeters und des Messapparates für den zu messenden Stickstoff geregelt sind und die Temperatur abgelesen ist, wird die Wärmequelle eingeführt; nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute beginnt die Zersetzung, welche sich durch die eintretende Gasentwicklung kundgiebt. Man lässt nun von der in der Röhre g (Fig. 2) sich befindenden concentrirten Lösung des Nitrits durch Oeffnen des

Hahnes einige Cubikcentimeter tropfenweise in die Schale *c* fallen, notirt das verbrauchte Volumen der Flüssigkeit, weil dasselbe vom scheinbar entwickelten abzuziehen ist, und unterbricht den Wasserstoffstrom genau nach dem Verlaufe der 3 Minuten. Wenn nach ein paar Minuten die Temperaturdifferenzen ausgeglichen sind, wird die Temperatur des Calorimeters abgelesen. Zieht man von der Temperaturerhöhung des Calorimeters diejenige ab, welche nach den vorher angestellten Versuchen der Verbrennung des Wasserstoffs entspricht, so resultirt die Wärmetönung für die Zersetzung des Nitrits.

c) Das Gewicht des zersetzten Salzes.

Bei der Zersetzung des Ammoniumnitrits bildet sich Wasser und Stickstoff, und die Quantität des zersetzten Nitrits wird aus dem Volumen des entwickelten Stickstoffs berechnet. Dieses wird durch Wägen der aus dem Behälter *D* (Fig. 2) durch den Stickstoff ausgetriebenen Wassermenge gemessen, wobei die nöthigen Correctionen für Druck, Temperatur und Dampfspannung beachtet werden.

---

3. Das Detail der Versuche.

Das Calorimeter wird mit 1800 Grm. Wasser gefüllt; der Wasserwerth der verschiedenen Metalltheile desselben beträgt 73,5 Grm., und die ganze zu erwärmende Masse entspricht demnach 1873,5 Grm. Bezeichnet d die Temperaturerhöhung während des Zersetzungsversuches, d' diejenige, welche dem verbrannten Wasserstoff entspricht, dann ist $(d - d_1) . 1873{,}5$ die durch die Zersetzung des Ammoniumnitrits entbundene Wärme. Da ferner 1 Mol. $NO^2 . NH^4$ bei der Zersetzung 1 Mol. Stickstoff giebt, und dieses bei 0^0 und normalem Drucke 22290 Ccm. entspricht, wenn 1 Atom Wasserstoff gleich 1 Grm. angenommen wird, so wird die der Zersetzung von 1 Molecül Nitrit entsprechende Wärmemenge

$$R = \frac{(d - d_1) . 1873{,}5 . 22290^c}{v_0},$$

wo v_0 das im entsprechenden Versuche entwickelte, auf 0^0 und 760 Mm. Druck reducirte Volumen trocknen Stickstoffs bezeichnet. Das Volumen v_0 resultirt aus dem beobachteten Volumen v durch die bekannte Formel

$$v_0 = v \frac{B - b}{760} \cdot \frac{1}{1 + a t},$$

wo B den Luftdruck, b die Dampfspannung bei der Temperatur t des Stickstoffs, und a den Ausdehnungscoëfficient der Luft bedeutet.

Erste Versuchsreihe.

Messung der durch die Verbrennung des Wasserstoffs hinzugeführten Wärmemenge. Die Versuche wurden in der oben besprochenen Weise ausgeführt; die Wasserstoffflamme brannte drei Minuten; T bezeichnet die Temperatur der Luft, t_1 und t_2 diejenige des Calorimeters beim Beginn und Schluss des Versuches.

No.	T	t_1	t_2	d_1	
811	19,5	19,600	19,975	0,375	0,378
	19,5	19,985	19,365	0,380	
	19,5	19,365	19,745	0,380	
	19,5	19,745	20,120	0,375	

In drei Minuten wird demnach die Temperatur des Calorimeters durch die Verbrennung des Wasserstoffs um $0,378^0$ erhöht, und dieselbe Erwärmung wird auch während der Dauer der Zersetzungsversuche eintreten.

Zersetzungsversuche. Die Erwärmung dauerte drei Minuten; nur im Versuche No. 816 wurde sie auf sechs Minuten ausgedehnt. Es bezeichnet T die Temperatur der Luft, t_a und t_b diejenige des Calorimeters beim Beginn und Schluss des Versuches.

No.	T	t_a	t_b	d	d_1	$d - d_1$
812	19,6	19,112	20,505	1,393	0,378	1,015
813	19,6	19,985	20,190	1,205	0,378	0,827
814	19,0	18,265	19,745	1,480	0,378	1,102
815	18,8	17,925	19,410	1,485	0,378	1,107
816	19,8	18,865	20,875	2,010	0,756	1,254

Das beobachtete und reducirte Volumen Stickstoff war in diesen Versuchen folgendes:

	t	B	v	v_0
Im Versuche No. 812	20,0	757,5	618,9	561,5
" " " 813	20,0	757,5	505,5	458,6
" " " 814	19,5	757,5	670,9	610,2
" " " 815	20,0	757,5	680,6	617,5
" " " 816	20,1	757,5	766,2	694,9

Die letzte Spalte enthält demnach das auf 0° und 760 Mm. reducirte Volumen trocknen Stickstoffgases, welches in den einzelnen Versuchen entwickelt wurde.

Zweite Versuchsreihe.

Messung der durch die Verbrennung des Wasserstoffs zugeführten Wärmemenge. Die Dauer der einzelnen Versuche war wie vorher drei Minuten; aber die Regulirung am Manometer war etwas geändert, und die Versuche geben daher einen anderen Werth als vorher.

No.	T	t_1	t_2	d_1	
817	20,0	20,105	20,475	0,370	0,368
	20,0	19,835	20,200	0,365	
	20,0	19,975	20,345	0,370	
	20,0	19,335	19,703	0,368	

Zersetzungsversuche. Die Dauer der Versuche war ebenfalls 3 Minuten; folgende Werthe wurden beobachtet:

No.	T	t_a	t_b	d	d_1	$d - d_1$
818	20,4	19,650	20,750	1,100	0,368	0,732
819	20,4	19,385	20,700	1,315	0,368	0,947
820	20,5	19,235	20,585	1,350	0,368	0,982

Das Volumen des entwickelten Stickstoffs war folgendes:

	t	B	v	v_0
Im Versuche No. 818	20,2	758,0	442,6	401,5
„ „ „ 819	20,2	758,0	579,4	525,6
„ „ „ 820	20,2	758,0	598,4	542,8

Resultate der Versuche. Aus der in den Tabellen enthaltenen Temperaturerhöhung $d - d_1$ und dem Volumen v_0 des entsprechenden Stickstoffs berechnet man nach der oben entwickelten Formel:

$$R = \frac{(d - d_1) \,.\, 1873{,}5 \,.\, 22290}{v_0}$$

diejenige Wärmemenge, welche der Zersetzung von einem Molecül Ammoniumnitrit entspricht; die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	$d - d_1$	v_0	R
Aus dem Versuche No. 812	1,015°	561,5^{cc}	75480°
„ „ „ „ 813	0,827	458,6	75300
„ „ „ „ 814	1,102	610,2	75410
„ „ „ „ 815	1,107	617,5	74860
„ „ „ „ 816	1,254	694,9	75420
„ „ „ „ 818	0,732	401,5	76140
„ „ „ „ 819	0,947	525,6	75240
„ „ „ „ 820	0,982	542,8	75550
Der mittlere Werth	0,996°	551,6^{cc}	75420°

Durchschnittlich beträgt demnach das Volumen des in jedem Versuche entwickelten Stickstoffs 551,6 Ccm., und der entsprechende chemische Process bringt eine Erwärmung des Calorimeters von 0,996° hervor, während durch Verbrennung des Wasserstoffs nur eine fernere Temperaturerhöhung von 0,373° entsteht. Die entwickelte Wärmemenge beträgt für ein Molecül Nitrit 75420°; dieser Werth bedarf aber noch zweier Berichtigungen.

Da der aus dem Calorimeter austretende Stickstoff feucht und mit Wasserdampf gesättigt ist, so wird durch die Gasentwicklung eine der latenten Wärme des Wasserdampfes entsprechende Wärmemenge dem Calorimeter entzogen; diese beträgt bei 20° für jedes Molecül Luft 250°. Die erste Berichtigung führt demnach zum Werthe 75670°. Dieser Werth entspricht aber der Zersetzung einer concentrirten Lösung des Nitrits, und zwar enthielt meine Lösung 7,66 Grm. Salz für je 6 Grm. Wasser. Durch einen besonderen Versuch wurde nun die Wärmetönung bei der Lösung des Nitrits in dieser kleinen Wassermenge gemessen, und der Werth —3900° für 1 Molecül Nitrit gefunden. Wenn die Zersetzungswärme auf das Salz im trocknen, festen Zustande berechnet werden soll, so muss demnach der Werth —3900 dem Werthe 75670° hinzuaddirt werden, und es resultirt dann

$$-(N^2, 2H^2O) = 71770^c,$$

d. h. wenn 1 Molecül krystallisirtes Ammoniumnitrit sich in Wasser und Stickstoff umsetzt, so tritt eine Wärmeentwicklung von 71770° hervor.

Der von Herrn Berthelot für diese Reaction gemessene Werth ist 80400°; da aber die benutzte Methode weniger genau ist, und da diese Zahl sich nur auf einen Versuch stützt, so ist sie unzweifelhaft zu gross. Noch möchte ich hinzufügen, dass ich, um mich mit der Manipulation des von mir benutzten Apparates vertraut zu machen, 14 vorläufige Zersetzungsversuche durchführte. Der Mittelwerth dieser 14 Versuche war $R = 75910^c$, während die hier mitgetheilten 8 definitiven Versuche $R = 75420^c$ gegeben haben; jene können als vorläufige Versuche nicht auf die volle Genauigkeit Anspruch machen, zeigen aber immerhin,

dass die schliesslich gefundene Zahl nicht weit von der Wahrheit entfernt sein kann, wenigstens nicht um 8—9000 Einheiten, wie es die Berthelot'sche Zahl verlangt.

---

4. Bildungswärme des Ammoniumnitrits.

Aus der eben gefundenen Wärmetönung der Zersetzung des Ammoniumnitrits lässt sich die Bildungswärme desselben berechnen. Der chemische Process ist (vergl. Bd. I, Seite 5)

$$N_2H_4O_2 = N_2 + 2H_2O + 71770^c,$$

und demnach wird

$$(N^2, H^4, O^2) = 2(H^2, O) - 71770^c.$$

Setzen wir nun anstatt (H^2, O) den entsprechenden Werth 68360^c dann wird

$$(N^2, H^4, O^2) = 64950^c;$$

d. h. die Wärmetönung bei der Bildung von krystallisirtem Ammoniumnitrit aus den gasförmigen Elementen Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ist 64950^c für 1 Molecül $N_2H_4O_2$.

Wenn man die Lösungswärme des Nitrits für sehr verdünnte Lösungen nach Herrn Berthelot zu -4750^c annimmt, so wird die Bildungswärme des Ammoniumnitrits für wässrige Lösungen

$$(N^2, H^4, O^2, Aq) = 60200^c.$$

Aus diesem Werthe lässt sich, wie wir unten sehen werden, die Bildungswärme der salpetrigen Säure berechnen.

II.

Oxydation des Stickstoffoxyds und Zersetzung des Stickstoffdioxyds durch Wasser.

Stickstoffoxyd und Sauerstoff verbinden sich bekanntlich direkt bei gewöhnlicher Temperatur zu Stickstoffdioxyd; der Process ist eine wahre Verbrennung ohne vorhergehende Entzündung. Die Wärmemenge, welche diesem Process entspricht, kann demnach in derselben Weise und mit demselben Apparate bestimmt werden wie die Verbindungswärme des Wassers und des Chlorwasserstoffs (vergl. Seite 8 und 44).

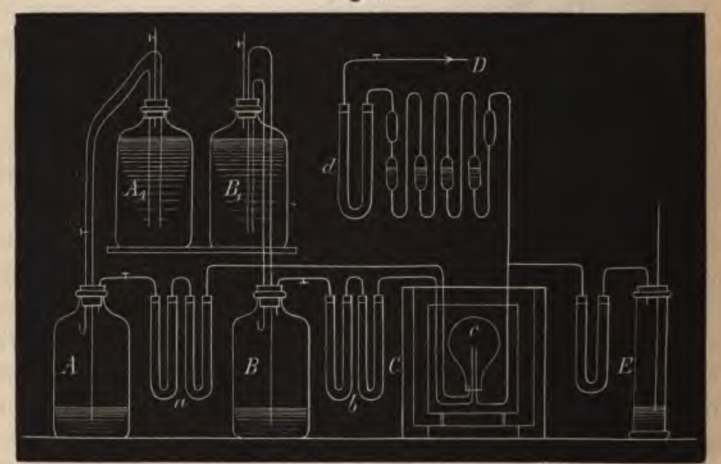
Ein kugelförmiges Gefäss aus Platin von etwa 500 Ccm. Inhalt bildete den ganz vom Wasser des Calorimeters umgebenen Verbrennungsraum. Die trocknen Gase, Stickstoffoxyd und Sauerstoff, wurden mit geregelter Geschwindigkeit aus den beschriebenen Gasbehältern (vergl. Band I, Seite 31) durch besondere, dicht an einander liegende Glasröhren in den Verbrennungsraum geleitet, wo alsdann die Vereinigung stattfand. Die entwickelte Wärme wurde an das Wasser des Calorimeters abgegeben und das Produkt, dampfförmiges Stickstoffdioxyd, zum Absorptionsapparate geleitet.

In der ersten Versuchsreihe wurde das gebildete dampfförmige Stickstoffdioxyd durch einen mit Wasser gefüllten Absorptionsapparat geleitet und dann nach Beendigung des Versuchs durch Sauerstoff oxydirt, bis der Apparat nicht mehr an Gewicht zunahm. Das Stickstoffdioxyd ist alsdann zu Salpetersäure oxydirt, und die Gewichtszunahme entspricht dem Gewichte des aus dem Stickstoffoxyd gebildeten Salpetersäureanhydrids.

Der benutzte Apparat ist in der auf Seite 186 stehenden Zeichnung, Fig. 3, skizzirt. AA_1 und BB_1 sind die beiden Gasbehälter, welche Sauerstoff und Stickstoffoxyd enthalten; durch die Trockenröhren *a* und *b* werden die Gase zum Verbrennungsraume *c* des Calorimeters *C* geführt, wo die Verbindung der Gase stattfindet. Das Produkt wird durch den mit Wasser ge-

füllten Absorptionsapparat *D* geleitet, wo das Stickstoffdioxyd absorbirt wird, während der überschüssige Sauerstoff durch die Trockenröhre *d* entweicht. Der Absorptionsapparat *D* ist ganz aus Glas ohne Verbindungstheile. Die Röhre *d* ist mit einem Aspirator verbunden, dessen Wirkung durch einen Hahn geregelt werden kann, und durch welchen der Wasserdruck im Absorptionsapparat überwunden wird, so dass der Druck im Verbrennungsraume *c* schwach negativ wird; diese Bedingung wird völlig durch Benutzung des Apparates *E* erreicht, denn einerseits kann man in *E* den Druck im Verbrennungsraume beobachten, andererseits

Fig. 3.



regulirt *E* den Druck im Calorimeter, indem bei zu starkem Saugen des Aspirators etwas atmosphärische Luft durch *E* eintreten wird. Nach beendetem Versuche wird Sauerstoff durch den Verbrennungsraum geleitet, um den Rest des Stickstoffdioxyds zu entfernen und im Absorptionsapparate *D* die Oxydation zu vollziehen; der ganze Apparat *d* wird vor und nach dem Versuche gewogen; die Zunahme an Gewicht entspricht dem Salpetersäureanhydrid. Da 1 Molecül N^2O^5 oder 108 Grm. durch Oxydation von 2 Molecülen NO entstehen, so entspricht demnach eine Gewichtszunahme von 54 Grm. einem Molecül NO.

In der folgenden Tabelle bezeichnet *T* die Temperatur der Luft, t_a und t_b die Temperatur vor und nach dem Versuche,

v die Gewichtszunahme des Absorptionsapparates und R die Wärmetönung auf 1 Molecül N O berechnet.

(N O, O)

No.	T	t_a	t_b	v	R
821	19,0	18,320	19,235	6,22gr	19542c
822	19,2	18,340	19,900	10,62	19513

Der Wasserwerth des Calorimeters betrug 2460 Grm., und die Formel zur Berechnung der Wärmetönung für das Molecül NO wird demnach

$$R = \frac{2460 \cdot 54}{v} (t_b - t_a).$$

In der zweiten Versuchsreihe wurde das während des Versuches gebildete Stickstoffdioxyd in ein zweites Calorimeter übergeführt, wo es von einer grossen Wassermenge absorbirt wurde, und wo also zugleich die Wärmetönung der Absorption gemessen werden konnte. Der Absorptionsapparat ist ein Platinkolben von 1500 Ccm. Inhalt, mit 1200 Grm. Wasser. Nach Beendigung des Versuches wurde die im Absorptionsapparate gebildete Säure untersucht; einerseits wurde sie durch übermangansaures Kali titrirt, um die Quantität der gebildeten salpetrigen Säure zu messen, andererseits mittelst titrirter Barytlösung neutralisirt, um die Quantität der beiden gebildeten Säuren gemeinschaftlich zu messen. Berechnet man nun aus diesen Beobachtungen einmal das Gewicht der gebildeten Säurelösung, welches ein Molecül Barythydrat BaO_2H_2 zu neutralisiren vermag, und dann das Gewicht der Säure, welches ein Atom Sauerstoff aus dem übermangansauren Kali aufzunehmen vermag, so erhält man bis auf weniger als ein Tausendstel genau dieselben Zahlen, z. B. 10802 und 10811 Grm. Es zeigt diese Uebereinstimmung, dass die Sauerstoffmenge, welche diese stark verdünnte Lösung während des Versuches aufgenommen hat, für jedes Molecül NO nur 0,0004 Atome beträgt und in der Berechnung der Versuche ganz vernachlässigt werden kann. Die entstandene Lösung ist demnach als eine Mischung von NO_3H und NO_2H zu gleichen Molecülen anzusehen.

Der benutzte Apparat ist in der auf S. 188 stehenden Zeichnung, Fig. 4, skizzirt, doch sind die Gasbehälter weggelassen.

C ist das erste Calorimeter, in welchem das Stickstoffdioxyd gebildet wird, *D* das zweite Calorimeter, in welchem die Absorption desselben durch Wasser stattfindet; *E* ist ein kleiner, mit Wasser gefüllter Apparat, welcher als Controle für die völlige Absorption des Stickstoffdioxyds dient, indem ein Aspirator einen schwachen Luftstrom vom Calorimeter *D* durch *E* hindurchführt. Das Wasser dieses Apparates zeigt nach dem Versuche eine schwach saure Reaction; die vom Luftstrom mitgeführte Säure beträgt etwa ein Promille.

Das erste Calorimeter *C* ist dasselbe wie in der ersten Versuchsreihe; sein Wasserwerth beträgt 2460 Grm. Das zweite Calorimeter *D* enthält 1200 Gramm

Fig. 4.

Wasser und hat einen Wasserwerth von 1216 Grm. Das Gewicht der durch die Absorption entstandenen Säurelösung war in den beiden Versuchen No. 823—24, deren Detail unten gegeben ist, 1210,1 und 1210,2 Grm. In den folgenden Tabellen haben T, t_a, t_b und R dieselbe Bedeutung wie oben; ferner ist t_1 und t_2 die Temperatur des zweiten Calorimeters beim Anfang und Schluss des Versuches; m bezeichnet das Moleculargewicht der im Calorimeter *D* entstandenen Säurelösung, d. h. dasjenige Gewicht der Lösung, welches 1 Molecül $Ba\,O_2\,H_2$ zu neutralisiren vermag; schliesslich ist R_1 die Wärmetönung im zweiten Calorimeter, auf das Doppelmolecül N^2O^4 berechnet. Es wird dann

$$R = (\mathrm{NO}, \mathrm{O}) = \frac{m}{2\,.\,1210}(t_b - t_a)\,2460^c.$$

$$R_1 = (\mathrm{N^2O^4}, \mathrm{Aq}) = \frac{m}{1210}(t_2 - t_1\;1216^c.$$

(NO, O)

No.	T	t_a	t_b	R
823	18,9	17,993	19,760	19420^c
824	18,2	17,340	19,115	19800

(N^2O^4, Aq)

	T	t_1	t_2	m	R
ad No. 823	18,9	18,227	19,655	10811 Grm.	15514^c
„ „ 824	18,2	17,650	19,055	10976 „	15500

Die besprochenen Versuche No. 821—24 geben als Wärmetönung bei der Bildung von gasförmigem Stickstoffdioxyd aus Stickstoffoxyd und Sauerstoff:

$$(NO, O) = \left\{ \begin{array}{c} 19542^c \\ 19513 \\ 19420 \\ 19800 \end{array} \right\} = 19570^c$$

und als Absorptionswärme des Stickstoffdioxyds:

$$(N^2O^4, Aq) = 15510^c;$$

die zersetzende Wirkung des Wassers bei dieser Absorption werden wir unten (Seite 196) besprechen.

III.

Oxydation von Stickstoffdioxyd zu Salpetersäure in wässriger Lösung.

Die Oxydation des Stickstoffdioxyds zu Salpetersäure wurde in zweifacher Weise ausgeführt, erstens durch Chlorgas, zweitens durch eine Lösung von übermangansaurem Kali.

1. Methode: Oxydation durch Chlorgas.

Eine wässrige Lösung von Stickstoffdioxyd, die ein Doppelmolecül N^2O^4 in etwa 22600 Grm. Wasser enthielt, wurde im Calorimeter mit Chlorgas behandelt und die Wärmetönung gemessen. Für jeden Versuch wurden 1210 Grm. der Flüssigkeit benutzt. Im Versuche No. 825 war das Gewicht des absorbirten Chlorgases etwa 3,8 Grm., im nächsten Versuche etwa 2,5 Grm. Das Gewicht der resultirenden Flüssigkeit, welches unten mit A bezeichnet ist, war demnach in den beiden Versuchen 1213,8 und 1212,5 Grm. Der Wasserwerth des Calorimeters war 1216 Grm. Das genaue Gewicht des absorbirten Chlors wurde durch Titrirung mit einer Silbernitratlösung, dessen Molecül gleich 10180 Grm., bestimmt. Bezeichnet a das Gewicht der zum Titriren benutzten Flüssigkeit, b das entsprechende Gewicht der Silbernitratlösung[1], dann ist die Wärmetönung auf ein Molecül Chlor berechnet:

$$R = 2 \,.\, 1216 \frac{10180}{b} \,.\, \frac{a}{A} (t_2 - t_1).$$

In zwei Versuchen wurden die folgenden Werthe beobachtet:

(N^2O^4Aq, Cl^2)

No.	T	t_1	t_2	a	b	R
825	15,5	14,845	16,100	39,79 Grm.	35,65 Grm.	28588^c
826	15,5	15,100	15,912	39,78 „	23,13 „	28526

Die Reaction setzt sich aus den folgenden Gliedern zusammen:

$$R = (N^2O^4Aq, O) + 2(Cl, H, Aq) - (H^2, O).$$

[1]) Seit vielen Jahren pflege ich stets bei Titriranalysen den Verbrauch der Flüssigkeiten nicht nach Volumen, sondern nach Gewicht zu bestimmen. Bei Anwendung einer zweckmässigen Wage lässt sich die Arbeit gewöhnlich eben so schnell und mit grösserer Genauigkeit, als die Massanalyse es erlaubt, durchführen.

Wenn in dieser Formel nach meinen Messungen

$$2(Cl, H, Aq) = 78640^c$$
$$(H^2, O) = 68360^c$$

gesetzt wird, dann resultirt die Oxydationswärme

$$(N^2O^4Aq, O) = 18277^c,$$

d. h. die Wärmetönung bei der Oxydation einer wässrigen Lösung von Stickstoffdioxyd mittelst Sauerstoffgas beträgt für jedes Atom Sauerstoff 18277^c.

---

2. Methode: Oxydation durch übermangansaures Kali.

Eine wässrige Lösung von übermangansaurem Kali, die in 450 Grm. $\frac{1}{250}$ Molecül $Mn^2O^8K^2$ enthielt, wurde mit einer wässrigen Lösung von Stickstoffdioxyd völlig reducirt. Die letzte Lösung enthielt in 450 Grm. etwas mehr Stickstoffdioxyd, als zur Reduction nöthig. Die Reaction der Flüssigkeiten wurde in dem gewöhnlichen Mischungscalorimeter (vergl. Band I, Seite 19) vollzogen und die Wärmetönung gemessen. Jedes der beiden Gefässe wurde mit 450 Grm. Flüssigkeit beschickt. Die Berechnung der entwickelten Wärmemenge geschieht nach der Formel

$$R = 50\,[449\,(t_b - t_a) + 457\,(t_c - t_b)]$$

und entspricht dann der Oxydation von N^2O^4Aq durch übermangansaures Kali.

$$(N^2O^4Aq, \tfrac{1}{5}K^2Mn^2O^8Aq)$$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
827	19,0	19,155	18,515	19,495	30030^c
828	19,0	19,350	18,545	19,610	30165

Ein Theil der entwickelten Wärme rührt von der Reduction des übermangansauren Kalis her; für die Reduction desselben in salpetersaurer Lösung beträgt dieser Theil der Wärmetönung 11730^c für jedes aufgenommene Sauerstoffatom (vergl. weiter unten),

und die Oxydationswärme der Stickstoffdioxydlösung wird dann die Differenz zwischen *R* und 11730, d. h. 18367^c.

Die beiden Methoden haben demnach übereinstimmende Resultate gegeben, und es wird

$$(N^2O^4Aq, O) = \left\{ \begin{matrix} 18277^c \\ 18367 \end{matrix} \right\} = 18320^c,$$

d. h. wenn eine wässrige Lösung von Stickstoffdioxyd durch Sauerstoffgas oxydirt wird, so beträgt die Wärmetönung für jedes absorbirte Atom Sauerstoff 18320^c.

IV.

Zersetzung des Stickstoffoxyduls.

Die Bildungswärme des Stickstoffoxyduls wurde durch zwei Versuche ermittelt, erstens wurde Stickstoffoxydul in einer Atmosphäre von Wasserstoff verbrannt, zweitens Kohlenoxyd in einer Atmosphäre von Stickstoffoxydul. Die Versuche wurden mit demselben Apparate ausgeführt, welchen ich benutzt habe, um die Verbrennungswärme des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds zu messen (vergl. Seite 45), und zwar wurden sie gleichzeitig mit diesen Versuchen im Jahre 1872 angestellt.

Wenn einerseits Sauerstoff, andererseits Stickstoffoxydul in einer Wasserstoffatmosphäre verbrennen, dann giebt die Differenz der Wärmetönungen in diesen beiden Versuchen die Wärmetönung bei der Zersetzung des Stickstoffoxyduls in Stickstoff und Sauerstoff.

Der Verbrennungsversuch in Wasserstoff gab folgendes Resultat:

No. 829	$(H^2, O) - (N^2, O)$
T	18,3°
t_a	16,210
t_b	21,193
a	0,045 Grm.
b	0,103 „
c	0,115 „
d	2,314 „

Der Wasserwerth des Calorimeters war 2468 Grm. Nach der l. c. beschriebenen Methode zur Berechnung der Wärmetönung wird dieselbe für 1 Molecül N^2O:

$$R = 18 \,.\, \frac{\left(2468 + \frac{d}{2}\right)(t_b - t_a) + 593 \,.\, b}{a + b + c + d} = 863\,70^c.$$

Wird dieser Werth von 68360°, d. h. von der Bildungswärme von 1 Molecül Wasser, abgezogen, so bleibt

$$(N^2, O) = -18010^c.$$

Bei der Verbrennung des Stickstoffoxyduls im Wasserstoff bildet sich eine geringe Menge Stickstoffdioxyd, und ist daher das Resultat mit einer kleinen Ungenauigkeit behaftet.

Im zweiten Versuche wurde Kohlenoxyd in einer Atmosphäre von Stickstoffoxydul verbrannt. Das Gewicht der gebildeten Kohlensäure wurde durch Absorption mittelst Kalihydrat bestimmt, nachdem die Luft zuvor durch schwefelsaures Eisenoxydul von Stickstoffdioxyd befreit worden war; die letztere Verbindung bildet sich in merklicher Menge bei der Verbrennung des Kohlenoxyds.

No. 830	$(CO, O) - (N^2, O)$
T	17,3°
t_a	16,240
t_b	18,300
CO_2	2,610 Grm.

Der Wasserwerth des Calorimeters betrug 2460 Grm. Die Wärmetönung auf 1 Molecül CO^2, gleich 44 Grm., wird dann:

$$(CO, O) - (N^2, O) = 2460\,(t_b - t_a)\frac{44}{2,610} = 85430^c.$$

Da die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds nach meinen Untersuchungen gleich 67960° ist, so wird

$$(N^2, O) = -17470^c.$$

Dieser Werth stimmt einigermassen mit dem oben gefundenen − 18010° überein; das Auftreten einer kleinen Menge Stickstoffdioxyd macht das Resultat immer etwas unsicher. Ich werde den Mittelwerth

$$(N^2, O) = -17740^c$$

benutzen. Favre fand für dieselbe Reaction (Ann. chim. phys. [3] **36,** 5) den Werth − 17450°.

V.

Berechnung der Hauptresultate.

Die bisherigen Untersuchungen gaben die Wärmetönungen der folgenden Processe:

	Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
a	(N^2, H^4, O^2)	64950°	Bildung von Ammoniumnitrit aus den Elementen.
b	(N^2O^2, O^2)	39140	Bildung von dampfförmigem Stickstoffdioxyd aus Stickstoffoxyd und Sauerstoff.
c	(N^2O^4, Aq)	15510	Absorption von Stickstoffdioxyd durch Wasser.

	Reaction	Wärme-tönung.	Erklärungen
d	(N^2O^4Aq, O)	18320	Oxydation einer wässrigen Lösung von Stickstoffdioxyd durch Sauerstoff.
e	(N^2, O)	−17740	Bildung von Stickstoffoxydul aus den Elementen.

Die gewonnenen Resultate können nun in folgender Weise zur Berechnung der Bildungswärme der Oxyde und Säuren des Stickstoffs benutzt werden.

---

1. Salpetersäure.

Aus den Werthen *b*, *c* und *d* folgt die Wärmetönung bei der Bildung von Salpetersäure in wässriger Lösung aus Stickstoffoxyd und Sauerstoff; sie wird die Summe der drei Werthe, nämlich

$$(N^2O^2, O^2) + (N^2O^4, Aq) + (N^2O^4Aq, O) = (N^2O^2, O^3, Aq).$$

Mit den in der Tabelle enthaltenen Werthen wird dann

$$(N^2O^2, O^3, Aq) = 72970^c.$$

Die Reaction bei der Absorption des Stickstoffdioxyds durch Wasser kann in verschiedener Art aufgefasst werden, aber die resultirende Wärmetönung für die Bildung der Salpetersäure ist von jeder Hypothese unabhängig; etwas anders verhält es sich, wenn man aus den Werthen *b*, *c* und *d* die Bildungswärme der salpetrigen Säure berechnen will.

---

2. Salpetrige Säure.

Bei der Absorption von Stickstoffdioxyd in Wasser könnte der Process auf zweierlei Art verlaufen; einmal nach der Formel

$$2N^2O^4 + Aq = N^2O^5Aq + N^2O^3Aq,$$

wobei sich Salpetersäure und salpetrige Säure bildet; und dann nach der Formel

$$3\,N^2O^4 + Aq = N^2O^2 + 2\,N^2O^5\,Aq,$$

wenn die Produkte Stickstoffoxyd und Salpetersäure sind.

Es lässt sich nun nachweisen, dass der letztgenannte Process in verdünnten Lösungen, wie sie bei den calorimetrischen Versuchen benutzt worden sind, nicht stattfinden kann. Die letzte Reaction würde nämlich der folgenden Wärmetönung entsprechen:

$$3\,(N^2O^4, Aq) = -(N^2O^2, O^2) + 2\,(N^2O^4, O, Aq);$$

da nun aber

$$(N^2O^4, O, Aq) = (N^2O^4, Aq) + (N^2O^4\,Aq, O)$$

ist, so würde durch Combinirung dieser beiden Gleichungen die folgende entstehen:

$$(N^2O^2, O^2) + (N^2O^4, Aq) = 2\,(N^2O^4\,Aq, O),$$

d. h. $b + c = 2\,d.$

Nun ist aber $b + c = 54650^c$, während $2\,d = 36640^c$, und die Gleichung $b + c = 2\,d$ ist also nicht befriedigt; daraus folgt, dass die Zersetzung nicht die supponirte sein kann, und dass demnach die Zersetzung von Stickstoffdioxyd bei Gegenwart einer grösseren Wassermenge Salpetersäure und salpetrige Säure liefert; d. h. dass

$$2\,N^2O^4\,Aq = N^2O^5\,Aq + N^2O^3\,Aq.$$

Die Wärmetönung wird für diese Reaction:

$$2\,(N^2O^4, Aq) = -2\,(N^2O^2, O^2) + (N^2O^2, O^3, Aq) + (N^2O^2, O, Aq),$$

und für das letzte Glied der rechten Seite der Gleichung erhält man also den Werth:

$$(N^2O^2, O, Aq) = 2\,.\,b + 2\,.\,c - (N^2O^2, O^3, Aq) = 36330^c,$$

wenn für (N^2O^2, O^3, Aq) der oben gefundene Werth 72970^c benutzt wird. Die Wärmetönung bei der Bildung von wässriger salpetriger Säure aus Stickstoffoxyd und Sauerstoff ist desshalb

$$(N^2O^2, O, Aq) = 36330^c.$$

Nun ist ferner

$$(N^2O^2, O, Aq) + (H^2, O) = 2(NO, O, H, Aq),$$

und die Wärmetönung bei der Bildung von Salpetrigsäurehydrat in wässriger Lösung wird, da $(H^2, O) = 68360^c$,

$$(NO, O, H, Aq) = 52345^c.$$

---

3. Stickstoffoxyd.

Die Wärmetönung bei der Bildung des Ammoniumnitrits aus den Elementen ist nach der Tabelle $a = 64950^c$, gleichgültig, ob die Verbindung direkt oder indirekt vor sich geht; man kann demnach die folgende Gleichung bilden:

$$(N^2, H^4, O^2) + (N^2H^4O^2, Aq) = (N, H^3, Aq) + (N, O^2, H, Aq) \\ + (NH^3Aq, NO^2HAq),$$

und aus derselben das noch unbekannte Glied (N, O^2, H, Aq) berechnen. Es ist

$$\left.\begin{array}{ll}(N^2, H^4, O^2) & = 64950^c \\ (N, H^3, Aq) & = 20320\end{array}\right\} \text{Thomsen},$$

$$\left.\begin{array}{ll}(N^2H^4O^2, Aq) & = -4750 \\ (NH^3Aq, NO^2HAq) & = +9110\end{array}\right\} \text{Berthelot},$$

und mit diesen Werthen giebt die obige Gleichung:

$$(N, O^2, H, Aq) = 30770^c.$$

Da nun ferner

$$(N, O^2, H, Aq) = (N, O) + (NO, O, H, Aq),$$

und da wir für das letzte Glied oben 52345^c fanden, so wird die Bildungswärme des Stickstoffoxyds

$$(N, O) = -21575^c.$$

Dieser Werth mit den oben berechneten combinirt giebt alsdann die Wärmetönung bei der Bildung der Oxyde und Säuren des Stickstoffs:

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(N^2, O)	-17740^c	Gasförmige Produkte.
(N^2, O^2)	-43150	
(N^2, O^4)	$-\ \ 4010$	
(N^2, O^3, Aq)	$-\ \ 6820$	Wässrige Lösungen.
(N^2, O^4, Aq)	$+11500$	
(N^2, O^5, Aq)	$+29820$	

VI.

Tabellarische Zusammenstellung der Bildungswärme der Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
	1. Stickstoffoxydul.	
(N^2, O)	-17740^c	Direkte Bildung.
(N, NO)	$+\ \ 3835$	Aus Stickstoffoxyd und Stickstoff gebildet.
$(N^2O, 2H^2O)$	-30920	Durch Zersetzung des Ammoniumnitrats gebildet.
(N^2, O^3, H^4)	$+88060$	Direkte Bild. von $NH_4.NO_3$.
	2. Stickstoffoxyd.	
(N, O)	-21575	Direkte Bildung.
(N^2O, O)	-25410	Durch Oxydation von N_2O gebildet.

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
	3. Salpetrige Säure.	
(N^2, O^3, Aq)	— 6820^c	Direkte Bild. von N_2O_3 und NO_2H in wässriger Lösung.
(N, O^2, H, Aq)	+ 30770	
$(2NO, O, Aq)$	+ 36330	N_2O_3 und NO_2H aus NO in wässriger Lösung gebildet.
(NO, O, H, Aq)	+ 52345	
$(N^2, 2H^2O)$	— 71770	Bild. von $NH_4 . NO_2$ aus N_2 und $2H_2O$ und aus den Elementen.
(N, O^2, H^4)	+ 64950	
	4. Stickstoffdioxyd.	
(N, O^2)	— 2005	Direkte Bildung.
(NO, O)	+ 19570	Durch Oxydation von Stickstoffoxyd gebildet.
(NO^2, Aq)	+ 7755	Absorptionswärme.
	5. Salpetersäure.	
(N^2, O^5, Aq)	+ 29820	Direkte Bild. von N_2O_5 Aq.
(N^2O, O^4, Aq)	+ 47560	Bild. der Lösung N_2O_5 Aq durch Oxydation von N_2O, 2 NO, N_2O_3 Aq und 2 NO_2 bei Gegenwart von Wasser.
$(2NO, O^3, Aq)$	+ 72970	
$(N^2O^3 Aq, O)$	+ 36640	
$(2NO^2, O, Aq)$	+ 33830	
(N, O^3, H)	+ 41510	Direkte Bildung des Hydrats NO_3H.
(NO, O^2, H)	+ 63085	Bildung desselben aus NO und aus NO_2.
(NO^2, O, H)	+ 43515	
(N^2, O^5, H^2O)	+ 14660	2 Mol. NO_3H werd. aus Stickstoff, Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd u. Stickstoffdioxyd nebst Sauerstoff und 1 Mol. Wasser gebildet.
(N^2O, O^4, H^2O)	+ 32400	
$(2NO, O^3, H^2O)$	+ 57810	
$(2NO^2, O^2, H^2O)$	+ 18670	
(NO^3H, Aq)	+ 7580	Lösungswärme der Säure.
(N, O^3, H, Aq)	+ 49090	Bild. der Säure NO_3H in wässriger Lösung aus Stickstoff, Stickstoffoxyd, Stickstoffdioxyd oder salpetriger Säure.
(NO, O^2, H, Aq)	+ 70665	
(NO^2, O, H, Aq)	+ 51095	
$(NO^2H Aq, O)$	+ 18320	

VII.

Theoretische Betrachtungen über die Wärmephänomene der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

Die in der vorhergehenden Tabelle enthaltenen Zahlen bieten für theoretische Betrachtungen über die Affinität des Stickstoffs zum Sauerstoff ein reiches Material. Die Bildungswärme der gasförmigen Verbindungen ist

$$(N^2, O) = -17740^c$$
$$(N, O) = -21575$$
$$(N, O^2) = -2005;$$

und wenn man mit Herrn Berthelot die Wärmetönung bei der Absorption des dampfförmigen Salpetersäureanhydrids zu 29800^c für 1 Molecül N_2O_5 annimmt, so wird noch

$$(N^2, O^5) = +20^c.$$

Die Wärmetönung bei der Bildung der Stickstoffoxyde ist demnach negativ oder Null. Sie ist am geringsten für die Bildung des Stickstoffoxydes, d. h. für diejenige Verbindung, welche die geringste Anzahl Atome im Molecül enthält; 1 Molecül Sauerstoff und 1 Molecül Stickstoff würden bei der Bildung von 2 Molecülen Stickstoffoxyd eine Wärmeabsorption von 43150^c geben. Diese starke Wärmeabsorption könnte nun entweder einer negativen Affinität zwischen Stickstoff und Sauerstoff oder einem zur Trennung der reagirenden Molecüle in Atome nöthigen beträchtlichen Aufwand von Energie seinen Ursprung verdanken.

Wie ich schon Seite 2 angedeutet habe, ist es nicht wahrscheinlich, dass Atome eine Abneigung gegen einander zeigen können, wenn sie überhaupt im Stande sind Verbindungen zu bilden. Oft sind sogar solche unter Wärmeabsorption gebildete Verbindungen, wie Acetylen, Cyan, Stickstoffoxyd u. s. w., sehr be-

ständige Körper, die eine starke Erwärmung ohne Zersetzung ertragen. Schon bei der Besprechung der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe habe ich dargethan, dass die scheinbare negative Affinität des Kohlenstoffs zum Wasserstoff sehr wahrscheinlich von der beträchtlichen Wärmemenge herrührt, welche erforderlich ist, um den festen Kohlenstoff in den gasförmigen Zustand zu versetzen und ihn in einzelne Atome zu trennen.

Mit dem Stickstoff verhält es sich wahrscheinlich ähnlich; man könnte geneigt sein anzunehmen, dass die Stickstoffmolecüle eine beträchtliche Wärmemenge zu ihrer Spaltung in Atome erfordern. Eine Stütze für diese Annahme findet man in der Betrachtung der oben stehenden Zahlen; denn während das erste Sauerstoffmolecül zur doppelten Zersetzung mit dem Stickstoffmolecül eine Wärmebindung von 43150[c] erfordert, giebt das zweite Sauerstoffmolecül eine Wärmeentwicklung von 39140[c], indem es seine zwei Atome an die beiden Molecüle Stickstoffoxyd abgiebt und Stickstoffdioxyd bildet. Diese Reaction ist sogar so intensiv, dass sie ohne fremde Hülfe schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, und man darf deshalb wohl annehmen, dass der Sauerstoff in derselben eine wahre Affinität zum Stickstoff darbietet. Während die Wärmetönung bei der Bildung des Stickstoffoxyds aus folgenden Gliedern zusammengesetzt ist:

$$-43150^c = 2(N,O) - (N,N) - (O,O),$$

haben wir für die Oxydation des Stickstoffoxyds zu Stickstoffdioxyd

$$+3950 = 2(NO,O) - (O,O),$$

und man darf wohl daraus schliessen, dass die negative Wärmetönung der ersten Reaction durch das Glied $-(N,N)$ hervorgebracht wird, d. h. durch die Spaltung des Stickstoffmolecüls.

Auch steht mit dieser Annahme im Einklang, dass die Bildungswärme des Stickstoffoxyduls grösser ist als die des Stickstoffoxyds, d. h. dass die negative Bildungswärme einen geringeren Werth hat als diejenige des Stickstoffoxyds, denn bei der Bildung des Oxyduls, welches im Molecül 2 Atome Stickstoff enthält, ist keine völlige Trennung der beiden Atome nöthig, um die fragliche Verbindung herzustellen, und die theilweise Trennung der Stickstoffatome erfordert demnach einen geringeren Kraftaufwand.

Man ist daher zu der Annahme berechtigt, dass die starke negative Wärmetönung bei der Bildung der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs von der starken gegenseitigen Bindung der Atome im Stickstoffmolecül herrührt, und dass eben das daraus folgende Bestreben der Stickstoffatome sich zu Molecülen zu vereinigen, eine Hauptursache der leichten Zersetzbarkeit der stickstoffhaltigen Körper ist. Auch möchte in dieser Annahme eine Erklärung für die Passivität des Stickstoffs zu suchen sein; denn je stärker die Atome im Stickstoffmolecül an einander haften, desto schwieriger wird es, sie zu trennen, und desto geringere Neigung wird der Stickstoff zeigen, sich mit anderen Körpern zu verbinden. —

Das Stickstoffdioxyd wird vom Wasser unter Wärmeentwicklung absorbirt, und zwar beträgt diese auf 1 Molecül desselben

$$(NO^2, Aq) = 7755^c.$$

Beim Auflösen in Wasser wird das Stickstoffdioxyd zersetzt, und wir haben oben (Seite 196) den exacten Beweis für die Richtigkeit der Annahme gegeben, dass beim Auflösen des Körpers in einer grossen Wassermenge derselbe in salpetrige Säure und Salpetersäure gespalten wird, und dass sich nicht Stickstoffoxyd bildet. Daraus folgte dann für die Bildungswärme der beiden Säuren in wässriger Lösung:

$$(N, O^2, H, Aq) = 30770^c$$
$$(N, O^3, H, Aq) = 49090,$$

wenn die Bildung aus den Elementen stattfindet, dagegen

$$(NO, O, H, Aq) = 52345^c$$
$$(NO, O^2, H, Aq) = 70665,$$

wenn man bei der Bildung der Verbindungen von Stickstoffoxyd ausgeht. Man sieht, dass die direkte Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure von einer Wärmeentwicklung von 18320 begleitet sein würde; in der That lässt sie sich auch direkt durchführen, wenn freier Sauerstoff auf salpetrige Säure in wässriger Lösung reagirt.

Ein Theil der Bildungswärme dieser Säuren rührt selbstverständlich von der Reaction des Sauerstoffs auf Wasserstoff oder der Bildung des Hydroxyls der Säure her; wenn wir diese Werthe in bekannter Art eliminiren, so gelangen wir zu den folgenden:

$$(2\,NO, O, Aq) = 36330^c$$
$$(2\,NO, O^3, Aq) = 72970.$$

Die Bildungswärme der salpetrigen Säure beträgt dann 18165^c für jedes oxydirte Molecül Stickoxyd. Auffallend ist es, dass das erste Atom Sauerstoff, welches 2 Molecüle NO in salpetrige Säure überführt, genau eine eben so starke Wärmeentwicklung giebt wie die nächsten 2 Atome, welche die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiren; es ist nämlich:

$$36330 = 2 \,.\, 18165^c$$
$$72970 = 4 \,.\, 18242.$$

Wir haben hier ein Beispiel einfacher Relationen in der Wärmetönung verwandter Processe; wir werden später oft derselben Erscheinung begegnen. —

Die Zersetzung der Salpetersäure unter Bildung von Stickstoffoxyd findet bekanntlich oft bei der Oxydation der Metalle durch Salpetersäure statt; die Wärmemenge, welche zur Spaltung der Salpetersäure verbraucht wird, beträgt dann

$$\tfrac{1}{3} \,.\, 72970^c = 24323^c$$

für jedes Sauerstoffatom. Wenn die Säure nicht als sehr verdünnte wässrige Lösung, sondern als reine Säure, NO_3H, zugegen ist, ist die zur Spaltung derselben nöthige Wärmemenge geringer, denn es ist

$$(2\,NO, O^3, H^2O) = 57810^c,$$

oder für jedes Sauerstoffatom werden zur Zersetzung 19270^c benutzt; die concentrirtere Säure wirkt demnach kräftiger oxydirend als die verdünnte.

Bekanntlich kann die Reaction der Metalle auf Salpetersäure in wässriger Lösung verschiedene Produkte geben, wie Stickstoff,

Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd und salpetrige Säure; auch Hydroxylamin und Ammoniak können gebildet werden. Lassen wir die beiden letzten Formen der Reaction, bei welchen ausser Salpetersäure auch Wasser zersetzt wird, ausser Acht, dann sind zur Zersetzung der Säure in den verschiedenen Fällen folgende Wärmemengen nöthig:

$$(N^2, O^5, Aq) = 29820^c$$
$$(N^2O, O^4, Aq) = 47560$$
$$(N^2O^2, O^3, Aq) = 72970$$
$$(N^2O^3Aq, O^2) = 36640.$$

Die Zersetzung der Säure wird aber in den verschiedenen Fällen eine ungleich grosse Sauerstoffmenge entwickeln, nämlich 5, 4, 3 und 2 Atome, und die zur Zersetzung der Säure, für 1 Atom des entwickelten Sauerstoffs, nöthige Wärmemenge wird deshalb für die Bildung von

Stickstoff	5964c
Stickstoffoxydul	11890
Stickstoffoxyd	24323
Salpetrige Säure	18320.

Je grösser diese Zahlen sind, desto geringer wird die Wärmeentwicklung des Oxydationsprocesses, d. h. bei der Einwirkung des Metalls auf die Säure. Demnach entspricht der Bildung von Stickstoffoxyd als Reductionsprodukt bei der Reaction der Salpetersäure auf Metalle die geringste Wärmeentwicklung, während das Auftreten von Stickstoff die grösste Reactionswärme hervorbringen würde. Bekanntlich erfordert die Darstellung von einigermassen reinem Stickstoffoxyd durch Reduction von Salpetersäure mittelst Kupfer besondere Vorsicht, man darf die Säure nur stark verdünnt benutzen und muss eine Erwärmung der Flüssigkeit verhindern, sonst tritt die Zersetzung in eine andere Phase ein, indem Stickstoff unter einer bedeutend stärkeren Wärmeentwicklung als Reductionsprodukt erscheint. Wir haben in der Reaction der Salpetersäure auf Metalle ein Beispiel des Gesetzes des kleinsten äusseren Effects, indem bei niederer Temperatur derjenige Process verläuft, welchem die geringste Wärmeentbindung entspricht.

In ähnlicher Art verläuft auch die Zersetzung des Ammoniumnitrats, indem bei niederer Temperatur und geregelter Zersetzung Stickstoffoxydul und Wasser sich bilden, dagegen bei stärkerer Erwärmung Stickstoff, Sauerstoff und Wasser; im ersten Falle ist die Wärmeentbindung auf 1 Molecül zersetztes Salz 30920^c, im letzten Falle 48660^c, und diese Processe bilden demnach ebenfalls ein Beispiel desselben Gesetzes des kleinsten äusseren Effects.

C. Sauerstoffverbindungen des Phosphors.

(Aus Journal f. prakt. Chemie [2]; Band 11, Seite 154—173.)

Die drei Säuren des Phosphors, Orthophosphorsäure, phosphorige und unterphosphorige Säure, bilden eine interessante Reihe von Körpern; indessen bietet eine thermochemische Untersuchung derselben gewisse Schwierigkeiten, deren Ueberwindung mir jedoch gelungen ist. In dem ersten Bande S. 179 ff. habe ich schon meine Untersuchungen über die Neutralisationserscheinungen dieser drei Säuren, wie auch diejenige der Para- und Metaphosphorsäure mitgetheilt, und es zeigte sich, dass die Basicität dieser fünf Säuren, so wie sie gewöhnlich angenommen wird, mit der Wärmetönung der Neutralisation in vollem Einklang steht. Die folgenden Zeilen bieten einen gedrängten Ueberblick über die erreichten Resultate.

I.

Neutralisationswärme der Säuren des Phosphors und Arsens.

Die unterphosphorige Säure besitzt von allen fünf Säuren die grösste Neutralisationswärme; wird 1 Molecül PO_2H_3 in wässriger Lösung mit Natronlösung versetzt, so ist die Wärmetönung der Natronmenge proportional, bis diese 1 Molecül $NaOH$ er-

reicht, und ein fernerer Zusatz von Natron ist ohne Wirkung (Bd. I, Seite 194). Die Neutralisationswärme beträgt für jedes Molecül Natronhydrat 15160^c, während die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure so wie auch die Salpetersäure nur 13680 bis 13750^c entwickeln. Nur drei Säuren besitzen eine grössere Neutralisationswärme, nämlich die Selensäure 15195^c, die Schwefelsäure 15690^c und die Fluorwasserstoffsäure 16270^c, alle Säuren als wässrige Lösung, und die Wärmetönung auf 1 Molecül neutralisirtes Natronhydrat berechnet.

Die phosphorige Säure zeigt sich dagegen als zweibasische Säure. Das Molecül PO_3H_3 in wässriger Lösung giebt mit Natronhydrat eine Wärmemenge, die fast der Natronmenge proportional wächst, bis diese 2 Molecüle beträgt, und ist alsdann 28448^c oder für jedes Molecül Natronhydrat 14224^c; sie ist demnach geringer als die Neutralisationswärme der unterphosphorigen Säure, aber grösser als diejenige der Salpetersäure und der Wasserstoffsäuren. Mit dem 2. Molecül Natronhydrat hört die Wärmeentwicklung auf.

Die Orthophosphorsäure zeigt eine andere Erscheinung; die Neutralisationswärme des Molecüls PO_4H_3 wächst mit der Natronmenge, bis diese 2 Molecüle beträgt, und ist alsdann 27078^c. Die Neutralisation ist aber damit nicht beendet, denn das dritte Molecül Natronhydrat giebt eine bedeutende, wenn auch schwächere Wärmeentwicklung als die beiden ersten, nämlich 6951^c (Bd. I, Seite 179). Dieses eigenthümliche Verhalten, welches sich bei der Arsensäure ganz in ähnlicher Art wiederholt, stimmt mit dem chemischen Charakter dieser Säuren, der mehr für eine zweibasisch-dreiatomige als für eine reine dreibasische Säure passt, überein; das Verhalten dieser Säuren ist auch ganz verschieden von demjenigen der dreibasischen Citronensäure (l. c. Seite 283).

Die Paraphosphorsäure $P_2O_7H_4$ sättigt 4 Molecüle Natronhydrat; die Wärmetönung wächst fast proportional mit der Natronmenge, bis diese 4 Molecüle beträgt, und ist alsdann 52736^c oder 4 . 13184^c. Damit ist die Reaction wesentlich beendet. Die Neutralisation der Säure zeigt, wie diejenige der anderen Säuren, dass die erste Hälfte des Natronhydrats eine etwas grössere Wärmeentwicklung giebt als die zweite Hälfte (siehe unten).

Die Metaphosphorsäure, welche durch Glühen der Orthophosphorsäure dargestellt wird, sättigt 1 Molecül Natronhydrat,

wenn man ihr Molecül als PO_3H betrachtet; die Neutralisationswärme ist alsdann 14376c. Es ist aber schwierig, eine Säurelösung zu erhalten, die nicht mit einem ferneren Zusatz von Natronlösung noch Wärmeentwicklung zeigt, denn die Metaphosphorsäure zersetzt sich in wässriger Lösung äusserst schnell, so dass die frisch bereitete Lösung derselben nicht ganz frei von Orthophosphorsäure ist. Von Stunde zu Stunde vermehrt sich die Menge der Orthophosphorsäure, was sich sehr leicht durch die Neutralisationsversuche nachweisen lässt, indem die Lösung mit dem ersten Molecül Natronhydrat stets dieselbe Wärmeentwicklung zeigt; dagegen steigt für jeden neuen Versuch die durch das zweite Molecül Natronhydrat bedingte Wärmeentwicklung. Nach einiger Zeit fängt auch das dritte Molecül Natronhydrat an Wärme zu entwickeln, und die Lösung ist nun fast ganz in Orthophosphorsäure umgebildet (vergl. l. c. 188).

Ich gebe unten eine tabellarische Uebersicht über die Wärmeentwicklung, wenn 1 Molecül der besprochenen Säuren in wässriger Lösung mit Natronhydrat neutralisirt wird, und zwar wenn die Natronmenge ½, 1, 2, 3, 4, und 6 Molecüle beträgt. Die Neutralisationswärme der Arsensäure und arsenigen Säure ist derjenige der Phosphorsäure zur Seite gestellt.

Neutralisationswärme der Säuren des Phosphors und Arsens.

NaOH	PO_3H	PO_2H_3	PO_3H_3	PO_4H_3	AsO_4H_3	$P_2O_7H_4$	As_2O_3
½ Mol.	7100c	7700c	7430c	7330c	7360c	—	—
1	14380	15160	14830	14830	14990	14380c	7300c
2		15270	28450	27080	27580	28640	13780
3			28940	34030	35920	—	—
4				—	—	52740	15070
6				35280	37400	54480	15580

Die Werthe gelten alle für etwa 18° C. Aus der Tabelle zeigt sich, dass die Arsensäure und alle Säuren des Phosphors mit Ausnahme der unterphosphorigen Säure mit 1 Molecül Natronhydrat fast dieselbe Wärmemenge geben; auch für grössere Natron-

mengen ist diese Uebereinstimmung für Säuren mit höherer Basicität als die einbasischen ersichtlich. Ferner ergiebt sich, dass die Arsensäure sich der Phosphorsäure völlig analog verhält, dass aber die arsenige Säure ganz von den besprochenen Säuren abweicht und nur die Hälfte der Neutralisationswärme der übrigen Säuren besitzt (vergl. Bd. I, Seite 199 ff.).

II.

Darstellung der Säuren.

Die drei wichtigsten Säuren des Phosphors: die Orthophosphorsäure, die phosphorige und die unterphosphorige Säure lassen sich alle leicht krystallisirt darstellen. Bisher war die unterphosphorige Säure nur als Flüssigkeit bekannt; ich habe aber nachgewiesen, dass wenn eine reine, aus unterphosphorigsaurem Baryt und Schwefelsäure bereitete Lösung der Säure eingedampft wird, bis der Siedepunkt 130° erreicht, die Flüssigkeit durch Abkühlung vollständig krystallisirt, wobei die Verbindung PO_2H_3 sich abscheidet. Sollte die Flüssigkeit eine geringe Menge Wasser enthalten, dann bleibt ein kleiner Theil derselben flüssig, den man von den Krystallen abtropfen lassen kann. Durch Umschmelzung und Krystallisation kann die letzte Spur von Wasser entfernt werden, und die Krystalle besitzen dann den Schmelzpunkt + 17,4° C. Enthält die Säure eine geringe Wassermenge, so sinkt der Schmelzpunkt um mehrere Grade. Die Säure ändert sich nicht mit der Zeit; ich bewahre sie schon seit etwa zehn Jahren; während der wärmeren Jahreszeit ist sie flüssig, krystallisirt aber, sobald die Zimmertemperatur niedrig wird, und dann wegen der langsamen Abkühlung in grossen, durchsichtigen prismatischen Krystallen (Ber. d. D. chem. Gesellsch. 7, 994).

Die phosphorige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur stets krystallisirt, denn der Schmelzpunkt derselben liegt bei 70,1°. Sie lässt sich sehr leicht darstellen, indem man eine siedende Lösung aus PCl_3 und Wasser concentrirt, bis die Temperatur auf 180° gestiegen ist, und die resultirende Flüssigkeit abkühlt. Dieselbe ist alsdann völlig frei von Chlorwasserstoff; falls die Flüssigkeit

noch eine geringe Menge Wasser enthalten sollte, lassen die Krystalle sich durch Umschmelzung und Krystallisation ganz rein darstellen. Bei der Krystalisation zieht sich die Flüssigkeit stark zusammen.

Die Phosphorsäure ist als krystallisirte Säure aus den chemischen Fabriken zu beziehen, auch leicht darzustellen, wenn eine Lösung derselben auf 215° eingedampft und nach hinlänglicher Abkühlung mit einer geringen Menge krystallisirter Säure in Berührung gebracht wird. Durch Umschmelzung und Krystallisation lässt sie sich leicht wasserfrei, d. h. als PO_4H_3 erhalten. Ihren Schmelzpunkt habe ich bei 38,6° gefunden.

Alle drei Säuren zeigen die Erscheinungen der Ueberschmelzung in sehr schöner Art. Sie lassen sich, nachdem sie geschmolzen sind, weit unter ihre Krystallisationstemperatur abkühlen, ohne dass eine Krystallisation stattfindet. Sobald aber die Flüssigkeit mit einem Krystall der entsprechenden krystallisirten Säure berührt wird, erstarrt dieselbe, wobei die Temperatur sich auf den Schmelzpunkt der Krystalle erhebt. Am geeignetsten für den Vorlesungsversuch ist die phosphorige Säure, weil ihr Schmelzpunkt bei 70° liegt, und steigt demnach die Temperatur der Flüssigkeit in wenigen Augenblicken weit über die gewöhnliche Lufttemperatur. Wenn die phosphorige Säure recht rein ist, erstarrt sie gewöhnlich, sobald man sie von einem Gefäss in ein anderes giesst. Die unterphosphorige Säure erstarrt sehr leicht, wenn man den Boden des bis gegen 0° abgekühlten Gefässes mit einem Glasstabe anstösst; die Phosphorsäure dagegen erstarrt selten freiwillig, aber sogleich, wenn man sie selbst mit einer selbst geringen Menge der krystallisirten Säure berührt, beginnt die Krystallisation und schreitet alsdann langsam durch die ganze Masse fort.

III.
Schmelzwärme, Lösungswärme und Molecularvolumen der Säuren.

Die latente Schmelzwärme dieser Säuren habe ich bestimmt, indem ich einerseits die krystallisirten, andererseits die

geschmolzenen Säuren bei derselben Temperatur in derselben Wassermenge löste; die Differenz der Wärmetönung ist alsdann die latente Schmelzwärme. Da die Säuren, wie oben besprochen, bei derselben Temperatur sowohl als Krystalle wie auch als Flüssigkeit bestehen können, so sind die Versuche leicht durchzuführen. In allen Versuchen war die Wassermenge 600 Grm. und der Wasserwerth des Calorimeters 6 Grm. In der Tabelle bezeichnet

a das Gewicht der zu lösenden Säuren,

T, t_a, t_b die Temperatur der Luft, des Wassers und der Säurelösung,

R die Wärmetönung pro Molecül der Säure.

Die letztere Grösse berechnet sich nach der Formel

$$R = \frac{m}{a}(t_b - t_a) \, . \, 606,$$

wo m das Gewicht eines Molecüls der Säure ist. Die Temperatur der Säure war stets derjenigen der Luft gleich. Die Beobachtungen sind die folgenden:

Lösungswärme der Säuren.

Art der Säure.	No.	a	T	t_a	t_b	R
PO_4H_3 krystall.	831	23,60gr	19,5°	18,700°	19,765°	2680c
	832	24,65	19,5	18,800	19,920	2698
„ flüssig	833	29,74	19,5	17,750	20,365	5222
	834	28,55	19,5	17,880	20,380	5201
PO_3H_3 krystall.	835	25,73	19,0	18,855	17,790	— 126
	836	19,50	18,0	18,100	18,050	— 126
„ flüssig	837	19,13	19,0	19,080	20,220	2961
	838	19,22	19,0	19,100	20,230	2922
PO_2H_3 krystall.	839	14,10	12,0	12,050	11,990	— 170
	840	12,50	12,0	12,070	12,015	— 176
„ flüssig	841	12,30	18,0	18,050	18,720	+2180
	842	16,50	18,4	18,365	19,235	2108

Aus diesen Resultaten, welche die Wärmetönung beim Lösen eines Molecüls der drei Säuren bei der angegebenen Temperatur in etwa 150 Molecüle Wasser angeben, folgt nun die latente

Schmelzwärme der Säure, d. h. die Wärmemenge, welche bei de
Schmelzung absorbirt wird.

	Wärmetönung beim Auflösen von 1 Molecül der Säure in Wasser		Wärmetönung b. Schmelzen von 1 Molecül kryst. Säure.
	krystallisirt.	flüssig.	
PO_4H_3	+ 2690^c	+ 5210^c	— 2520^c
PO_3H_3	— 130	+ 2940	— 3070
PO_2H_3	— 170	+ 2140	— 2310

Die Werthe der letzten Spalte sind die Differenzen derjenigen der beiden ersten. Die flüssigen Säuren lösen sich demnach alle unter Wärmeentwicklung, die jedoch gegen die für das Schwefelsäurehydrat beobachtete (17850^c) nur gering ist. Auch die krystallisirte Phosphorsäure löst sich in Wasser mit ziemlich starker Wärmeentwicklung, während die krystallisirte phosphorige und unterphosphorige Säure nur eine sehr geringe Wärmetönung zeigen.

Das specifische Gewicht und Molecularvolumen dieser drei Säuren im geschmolzenen Zustande ist nach meinen Untersuchungen folgendes:

Specifisches Gewicht und Volumen der geschmolzenen Säuren.

	Temperatur	Specifisches Gewicht	Moleculargewicht	Molecularvolumen
PO_4H_3	18,2° C.	1,884	98^{gr}	52,02^{cc}
PO_3H_3	21,2	1,651	82	49,66
PO_2H_3	18,8	1,493	66	44,20

Sowohl das specifische Gewicht als das Molecularvolumen wächst demnach mit der Sauerstoffmenge.

IV.

Bildungswärme der Säuren des Phosphors.

Um die Wärmetönung bei der Bildung der drei besprochenen Säuren zu bestimmen, wurde die phosphorige Säure und die unterphosphorige Säure zu Phosphorsäure, und ferner der Phosphor direkt zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydirt. In der Wahl der Oxydationsmittel ist man etwas beschränkt; mehrere derselben wirken nicht auf die niederen Oxydationsstufen des Phosphors in verdünnten Lösungen ein, und bei allen Oxydationsmitteln verläuft der Process nur langsam. Am zweckmässigsten zeigte sich Bromwasser, und ich benutzte deshalb dieses für die quantitative Bestimmung der Wärmetönung, welche die Bildung von Phosphorsäure durch Oxydation von phosphoriger und unterphosphoriger Säure begleitet.

---

1. Oxydation von phosphoriger Säure durch Brom.

Die Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure wurde in folgender Art ausgeführt. Der innere Behälter des Calorimeters, ein etwa 600 Grm. Wasses fassendes kugelförmiges Gefäss von Platin, wurde mit Bromwasser gefüllt. Das Gefäss war wie gewöhnlich mit Thermometer und Rührvorrichtung versehen. Nach Beobachtung der Temperatur wurde ein bestimmtes Gewicht krystallisirter phosphoriger Säure zugesetzt, und alsdann die Temperatur von 2 zu 2 Minuten abgelesen. Innerhalb 2 bis 3 Minuten ist fast das Maximum der Temperaturerhöhung erreicht, aber der letzte Theil derselben verläuft ziemlich langsam. Nachdem das Maximum erreicht ist, wird die Ablesung der Temperatur fortgesetzt, bis die Aenderung derselben constant wird, um aus diesen Beobachtungen die wahre Temperatur-

erhöhung berechnen zu können. Die Bromlösung enthielt etwa $2\frac{1}{2}$ Procent Brom. In der folgenden Tabelle bezeichnet

A das Gewicht des Wassers im Calorimeter,
a „ „ der gelösten phosphorigen Säure,
T, t_a, t_b und R dieselben Grössen wie oben.

$(PO^3H^3_{kryst.}, Br^2Aq)$

No.	*A*	*a*	*T*	t_a	t_b	*R*
843	540gr	3,085gr	17,5°	17,200°	21,720°	65600c
844	540	3,820	18,0	18,120	23,620	64460
845	540	3,700	17,6	17,415	22,715	64140
846	543	3,350	18,0	17,625	22,465	65040
847	527	2,975	18,0	17,715	22,160	65300

Die Berechnung von *R* geschieht nach der Formel

$$R = \frac{82}{a}(A + 6)(t_b - t_a),$$

wo 82 das Molecül der phosphorigen Säure ist, und 6 Grm. der Wasserwerth des Calorimeters. Als Mittelwerth findet sich

$$(PO^3H^3_{kryst.}, Br^2Aq) = 64910^c.$$

Der chemische Process ist:

$$H_2O + PO_3H_3 + Br_2Aq = PO_4H_3Aq + 2BrHAq,$$

und wird die entsprechende thermische Reactionsformel

$$\left.\begin{array}{l}(PO^3H^3_{kryst.}, Aq) + (PO^3H^3Aq, O)\\ \quad + 2(BrAq, H) - (H^2, O)\end{array}\right\} = 64910^c.$$

Nach meinen Bestimmungen ist

$(PO^3H^3_{kryst.}, Aq) = -\ 130^c$ No. 835 ff.
$2(Br, H, Aq) = +\ 55680$ No. 717 „
$(H^2, O) = 68360$ No. 732 „

Werden diese Werthe in die Formel eingeführt, so erhält man für die Oxydationswärme der phosphorigen Säure in wässriger Lösung

$$(PO^3H^3Aq, O) = 77720^c.$$

Diese Grösse ist selbstverständlich die Differenz zwischen der Bildungswärme der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure in wässriger Lösung. Da nun nach meinen oben mitgetheilten Untersuchungen die Lösungswärme beider Säuren, sowohl der krystallisirten als der geschmolzenen, bekannt ist, so kann die Differenz der Bildungswärme der Phosphorsäure und der phosphorigen Säuren auch für den krystallisirten und den geschmolzenen Zustande der Säure berechnet werden. Dies geschieht einfach nach der Formel

$$(P O^3 H^3, Aq) + (P O^3 H^3 Aq, O) - (P O^4 H^3, Aq) = R',$$

wo das erste und dritte Glied die Lösungswärme der Säuren in dem fraglichen Zustande bezeichnet. Die Differenz der Bildungswärme der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure wird alsdann

für die krystallisirten Säuren	74900^c
„ „ flüssigen „	75450
„ „ wässrigen Lösungen	77720.

Die Wärmeentwicklung bei der Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure ist demnach sehr bedeutend; sie liegt für jedes Atom Sauerstoff zwischen 74900 und 77720^c, je nach dem Zustande der Säuren, und ist sogar grösser als die bei der Vereinigung von Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser, welche für jedes Sauerstoffatom nur einen Werth von 68360^c erreicht.

---

2. Oxydation von unterphosphoriger Säure durch Brom.

Die Oxydation der unterphosphorigen Säure wurde ganz in derselben Art wie diejenige der phosphorigen Säure vorgenommen. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{100}$ Molecül des Barytsalzes $Ba P_2 O_4 H_4 + H_2 O$, d. h. 2,85 Grm. in Bromwasser gelöst und durch dasselbe zu Phosphorsäure oxydirt. Auch hier verläuft die Oxydation, obgleich sie von einer sehr bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet ist, sehr langsam; etwa 8 Minuten waren zur vollen Oxydation nöthig. Bei Anwendung von Chlor anstatt Brom verläuft

die Oxydation noch langsamer. Die Wassermenge betrug 500 Grm. Die Berechnung der Endtemperatur der Reaction geschieht ganz wie bei ähnlichen Versuchen aus den successiven Beobachtungen. Das Resultat ist folgendes:

$$(Ba\,P^2\,O^4\,H^4\,.\,H^2\,O\,,Br^8\,Aq)$$

No.	Wasser	Salz	T	t_a	t_b	R
848	500gr	2,85gr	19,0°	17,880°	23,340°	276280c
849	500	2,85	19,0	18,265	23,770	278550

wo R durch die folgende Formel bestimmt wird:

$$R = (500 + 6)\,.\,100\,(t_b - t_a).$$

Die Zahl 6 bezeichnet den Wasserwerth des Gefässes in Grammen. Das Mittel der beiden Bestimmungen ist:

$$R = 277400^c.$$

Die Wärmetönung lässt sich nun in folgende Theile auflösen:

a) ein Molecül unterphosphorigsaurer Baryt löst sich in Wasser, die Wärmetönung beträgt + 290c;

b) 4 Molecüle Wasser werden zersetzt (die entsprechende Wärmetönung ist $-4\,.\,68360^c$);

c) 8 Molecüle Bromwasserstoff bilden sich in der Lösung (Wärmetönung $+ 8\,.\,27840^c$);

d) die Bromwasserstoffsäure zersetzt das gelöste unterphosphorigsaure Barytsalz (Unterschied der Neutralisationswärme d. h. $27780^c - 30930^c = -3150^c$);

e) die 4 Atome Sauerstoff des zersetzten Wassers oxydiren 2 Molecüle unterphosphoriger Säure (die gesuchte Grösse).

Die totale Wärmetönung des Processes wird dann

$$R = a + b + c + d + e,$$

und die obigen Werthe für a, b, c, d und R geben für den gesuchten Werth

$$\frac{e}{2} = 165490^c = (P\,O^2\,H^3\,Aq\,,O^2)$$

d. h. diejenige Wärmemenge, welche resultiren würde, wenn ein in Wasser gelöstes Molecül unterphosphoriger Säure durch 2 Atome Sauerstoff zu Phosphorsäure oxydirt wird.

Da nun ferner die Wärmetönung dieselbe sein muss, wenn die beiden Sauerstoffatome nach einander wirken, so dass erst phosphorige Säure und dann Phosphorsäure entsteht, d. h.

$$(P O^2 H^3 Aq, O^2) = (P O^2 H^3 Aq, O) + (P O^3 H^3 Aq, O),$$

und wir oben für die letzte Reaction den Werth 77720^c gefunden haben, so folgt

$$(P O^2 H^3 Aq, O) = 87770^c$$

als die Wärmeentwicklung, welche der Oxydation von unterphosphoriger Säure zu phosphoriger Säure entspricht.

Die von mir bestimmten Werthe 77720 und 87770^c weichen ziemlich von den von Favre im Jahre 1853 gefundenen Werthen 69080 und 92090^c ab, die jedoch wegen der benutzten Methode, Oxydation durch unterchlorige Säure im Quecksilbercalorimeter, auf keine grosse Genauigkeit Anspruch machen können.

Da ich oben die Schmelzwärme und Lösungswärme der unterphosphorigen Säure gegeben habe, so lässt sich auch die Oxydationswärme der unterphosphorigen Säure für den Fall berechnen, dass die krystallisirte oder die geschmolzene Säure sich zu phosphoriger Säure oder zu Phosphorsäure, ohne Aenderung des Aggregatzustandes, oxydirt. Es wird dann für

krystallisirte Säuren	$(P O^2 H^3, O)$	$= 87730^c$
	$(P O^2 H^3, O^2)$	$= 162630$
geschmolzene Säuren	$(P O^2 H^3, O)$	$= 86970$
	$(P O^2 H^3, O^2)$	$= 162420$
Lösungen	$(P O^2 H^3 Aq, O)$	$= 87770$
	$(P O^2 H^3 Aq, O^2)$	$= 165490$

Die Wärmetönung bei der Oxydation der unterphosphorigen Säure ist demnach bedeutend grösser als diejenige, welche der Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure entspricht. Beide Werthe übersteigen weit die Bildungswärme des Wassers und gehören zu den stärksten Wärmetönungen, welche die Oxydation in wässrigen Lösungen darbietet.

3. Die Oxydation des Phosphors durch Jodsäure.

Um die Bildungswärme der Säuren des Phosphors auf die Bildung aus den Elementen zurückführen zu können, bedarf es noch einer Bestimmung der Oxydationswärme des freien Phosphors. Die Verbrennung des Phosphors eignet sich wenig für diesen Zweck; denn theils ist die Verbrennung sehr intensiv, theils hat das Produkt keine constante Zusammensetzung und lässt sich auch schwer genau analysiren, und endlich bildet sich bei fernerer Lösung des Anhydrids in Wasser vorzugsweise Metaphosphorsäure, deren Umwandlung in Orthophosphorsäure zu langsam vor sich geht, als dass man die ihr entsprechende Wärmetönung genau messen kann, was nothwendig wäre, um diese Reaction mit den vorhergehenden combiniren zu können.

Ich habe deshalb die Oxydation des Phosphors auf nassem Wege ausgeführt und zwar mittelst einer sehr verdünnten Lösung von Jodsäure. Meine Lösung hatte die Zusammensetzung $JO_3H + 2400\ H_2O$, enthielt demnach nur etwa 0,004 Grm. Jodsäurehydrat auf ein Gramm Flüssigkeit. Da die Temperatur bei Anwendung einer solchen Lösung schon um etwa 4,7° steigt, so ist es nicht zweckmässig, eine concentrirtere Lösung zu benutzen.

Die Reaction des Phosphors auf die Jodsäure verläuft je nach der Concentration und dem im Ueberschuss benutzten Körper etwas verschieden. Concentrirte Jodsäurelösung, im Ueberschuss angewandt, oxydirt den Phosphor allmählich zu Phosphorsäure, wobei sich freies Jod ausscheidet; die erste Phase des Processes ist die Bildung von phosphoriger Säure, welche sich rasch vollzieht; die zweite die fernere Oxydation zu Phosphorsäure, welche bedeutend langsamer fortschreitet. Diese Methode ist von den Herren Ditte, Troost und Hautefeuille benutzt worden; sie eignet sich nicht gut für calorimetrische Bestimmungen, indem es schwierig ist, den Process in der Art zu leiten, dass die auftretenden Nebenprocesse in zuverlässiger Art der Berechnung unterworfen werden können.

Wirkt dagegen ein Ueberschuss von Phosphor auf eine verdünnte Jodsäurelösung ein, dann bildet sich Jodwasserstoffsäure, indem der Phosphor sich theils zu Phosphorsäure, theils zu phosphoriger Säure oxydirt, deren relative Menge sich leicht und genau bestimmen lässt. Dies ist die von mir benutzte Methode.

Der calorimetrische Versuch wurde nach der Mischungsmethode angestellt. Der obere Behälter A des Calorimeters enthielt $\frac{1}{50}$ Molecül JO_3H gelöst in 432 Grm. Wasser, der untere Behälter B enthielt fein gepulverten Phosphor in Wasser suspendirt; die Wassermenge betrug in der einen Versuchsreihe 432, in der anderen 468 Grm. Nach Beobachtung der Temperatur wurden die Flüssigkeiten gemischt, der Phosphor wird alsdann durch die Jodsäure oxydirt, und diese zu Jodwasserstoff reducirt. Da ein Ueberschuss von Phosphor benutzt wird, so hört die Wärmetönung auf, sobald die Jodsäure reducirt ist. In der letzten Versuchsreihe war dem Wasser, welches den Phosphor oxydirt enthielt, etwas Bromwasserstoffsäure, $\frac{4}{50}$ Molecül, zugesetzt, wodurch die Reaction etwas schneller vor sich geht, indem eine etwaige Ausscheidung von Jod in den ersten Stadien der Reduction der Jodsäure verhindert wird; auf die Wärmetönung selbst ist aber dieser Zusatz von Bromwasserstoffsäure ohne Einfluss, weil diese nach Beendigung des Versuches sich regenerirt. Bezeichnet a und b die Wassermengen der Behälter A und B, und $p = 8$ Grm. den Wasserwerth des Calorimeters, dann ist die beobachtete Wärmetönung für jedes reducirte Molecül Jodsäure

$$R = 50\left[(t_c - t_a)\,a + (t_c - t_b)(b + p)\right].$$

Die Temperatur der entstandenen Mischung t_c wurde wie gewöhnlich aus den Beobachtungen von Minute zu Minute berechnet.

$(J\,O^3\,H\,Aq\,,\,x\,P)$

No.	A	B	T	t_a	t_b	t_c	R
850	$\frac{1}{50}$ Mol. $J\,O_3\,H$ + 432 Gr. Wasser.	10 Gr. Phosph. + 432 Gr. Wasser.	18,5°	17,945°	18,265°	22,760°	202950
851			18,5	18,070	18,730	23,100	204900
852			18,5	18,230	18,670	23,150	204900
853	dto.	10 Gr. Phosph. $\frac{1}{50}$ Mol. Br H 468 Gr. Wass.	19,0	18,645	18,225	22,930	204000
854			19,0	18,590	18,260	22,920	204450

Die Wärmetönung für jedes reducirtes Molecül Jodsäurehydrat beträgt demnach im Mittel 204240ᶜ; bei der Oxydation des Phosphors bildet sich aber sowohl phosphorige Säure als Phosphorsäure; deshalb wurden die entstandenen Flüssigkeiten quantitativ untersucht. Von jeder Flüssigkeit wurden 500 Grm. der Analyse unterworfen; nachdem die Flüssigkeit vollständig durch Brom oxydirt war, wurden Brom und Jod durch unterschwefligsaures Natron in Wasserstoffsäuren übergeführt, und alsdann der ganze Phosphorgehalt der Lösung als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

In der Seite 222 folgenden Tabelle bezeichnete n die durch die Analyse gefundene Anzahl Atome Phosphor, welche in jedem Versuche durch vollständige Reduction von 1 Molecül $J\,O_3\,H$ in der Lösung theils als Phosphorsäure, theils als phosphorige Säure aufgenommen war. Die Menge beträgt 1,600 bis 1,630 Atome Phosphor; da die Sauerstoffmenge, welche zur Oxydation derselben verwendet wurde, in einem Molecül Jodsäure enthalten war und demnach 3 Atomen ausmacht, so berechnet sich leicht die relative Menge der beiden gebildeten Oxydationsstufen des Phosphors.

Bei der Bildung von phosphoriger Säure ist der chemische Process

$$2\,P + 3\,H_2\,O + J\,O_3\,H = 2\,P\,O_3\,H_3 + J\,H,$$

bei der Bildung von Phosphorsäure dagegen

$$6\,P + 9\,H_2\,O + 5\,J\,O_3\,H = 6\,P\,O_4\,H_3 + 5\,J\,H.$$

Beide Reactionen finden aber neben einander statt. Nimmt man an, dass die erste Reaction x mal, wenn die letzte y mal stattfindet, so wird die Wärmetönung des gemeinschaftlichen Processes

$$\left.\begin{array}{l} 2x(P,O^3,H^3,Aq) - 3x(H^2,O) - x(JHAq,O^3) \\ 6y(P,O^4,H^3,Aq) - 9y(H^2,O) - 5y(JHAq,O^3) \end{array}\right\} = R \quad . . (1)$$

Nun ist das Resultat R der oben besprochenen Versuche dasjenige, welches der vollständigen Reduction von 1 Molecül JO_3H entspricht, indem x Antheile zur Bildung von phosphoriger Säure und $5y$ Antheile zur Bildung von Phosphorsäure benutzt sind; es wird demnach

$$x + 5y = 1.$$

Ferner ergiebt die oben besprochene Analyse der entstandenen Flüssigkeit, dass für jedes Molecül reducirte Jodsäure n Atome Phosphor gelöst sind; wenn demnach in der Formel (1) $x + 5y$ gleich 1 ist, wird

$$2x + 6y = n,$$

und aus diesen beiden Gleichungen folgt alsdann

$$x = \frac{5n-6}{4} \text{ und } y = \frac{2-n}{4}.$$

Da nun ferner nach früheren Versuchen (vergl. Seite 215)

$$(P,O^4,H^3,Aq) = (P,O^3,H^3,Aq) + 77720^c, \quad . . . . (2)$$

so wird durch Substitution dieser Werthe in die obige Gleichung (1)

$$n(P,O^3,H^3,Aq) + \frac{6-3n}{2}.77720 - \frac{3n}{2}(H^2,O) - (JHAq,O^3) = R;$$

die Bildungswärme der phosphorigen Säure wird demnach

$$(P,O^3,H^3,Aq) = \frac{R + (JHAq,O^3)}{n} + \frac{3}{2}(H^2,O) - \frac{6-3n}{2n}77720^c, \quad (3)$$

und die Bildungswärme der Phosphorsäure wird nach Gleichung (2) um 77720° grösser.

In der folgenden Tabelle sind nun die Werthe von n und die daraus für die einzelnen Versuche No. 850 — 854 sich ableitenden Werthe für die Bildungswärme der phosphorigen Säure

und der Phosphorsäure enthalten. Nach meinen Untersuchungen (vergl. Seite 164) ist

$$(J\,H\,Aq\,,O^3) = 42630^c$$
$$(H^2\,,O) = 68360,$$

und gehen diese Werthe allein in die Formel (3) ein.

No.	*n*	*R*	(P,O^3,H^3,Aq)	(P,O^4,H^3,Aq)
850	1,630	202950^c	226690^c	304410^c
851	1,605	204900	228020	305740
852	1,600	204900	228040	305760
853	1,630	204000	227330	305050
854	1,602	204450	227760	305480

Im Mittel wird alsdann die Wärmetönung bei der Bildung der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure aus den Elementen

$$(P\,,O^4\,,H^3\,,Aq) = 305290^c$$
$$(P\,,O^3\,,H^3\,,Aq) = 227570.$$

Man wird bemerken, dass die Grösse *n* fast constant ist, d. h. es bilden sich beim Auflösen von Phosphor in Jodsäurelösung die beiden Säuren in einem fast constanten Verhältnisse. Wäre nur phosphorige Säure gebildet, so müsste $n = 2$ sein; wäre dagegen ausschliesslich Phosphorsäure gebildet, so müsste $n = 1,2$ sein; nun ist in den Versuchen $n = 1,602$ bis 1,630, d. h. der gefundene Werth liegt in der Mitte zwischen 2 und 1,2, denn die Hälfte der Summen ist 1,6, und die Hälfte der Jodsäure bildet demnach Phosphorsäure, die andere Hälfte phosphorige Säure.

Ferner muss hervorgehoben werden, dass die relativen Mengen, in welcher die beiden Säuren auftreten, nur sehr wenig auf die aus der Wärmetönung des Versuches sich berechnende Bildungswärme der beiden Säuren influiren. Angenommen, es hätte sich in den besprochenen Versuchen nur phosphorige Säure gebildet, dann wäre $n = 2$, und die Formel (3) giebt alsdann, indem wir für *R* das Mittel 204240 setzen, die Bildungswärme der phosphorigen Säuren zu 225930^c und diejenige der Phosphor-

säure zu 303650°, d. h. etwa ½ Procent geringer als oben. Wäre im Gegentheil nur Phosphorsäure entstanden, also $n = 1{,}2$, dann hätte derselbe Werth von R die folgenden Zahlen gegeben: 230470 und 308190, die etwa 1 Procent höher als die richtigen Zahlen sind. Eine geringe Unsicherheit in der Bestimmung von n oder der Zahl der gelösten Phosphoratome übt demnach nur einen fast verschwindenden Einfluss auf das Resultat ein, und dieser Umstand ist ein sehr wesentlicher Vortheil der von mir benutzten Methode, indem sie eine verhältnissmässig genaue Bestimmung dieser hohen Zahlen erlaubt. —

Aus der jetzt gefundenen Bildungswärme der Phosphorsäure und der Wärmetönung, welche der Bildung derselben aus unterphosphoriger Säure in wässriger Lösung entspricht, lässt sich die Bildungswärme der unterphosphorigen Säure berechnen. Man hat nämlich:

$$(PO^2H^3Aq, O^2) = (P, O^4, H^3, Aq) - (P, O^2, H^3, Aq) = 165490^c$$

Setzen wir nun für die Bildungswärme der Phosphorsäure den gefundenen Werth 305290°, so resultirt für die Wärmetönung bei der Bildung der unterphosphorigen Säure aus ihren Elementen:

$$(P, O^2, H^3, Aq) = 305290^c - 165490^c = 139800^c.$$

Wird von dieser Grösse die Wärmetönung beim Auflösen von krystallisirter oder flüssiger unterphosphoriger Säure in Wasser abgezogen, so bleibt die Bildungswärme der krystallisirten und der geschmolzenen Säure, wie sie in den folgenden Tabellen enthalten ist.

V.

Zusammenstellung der Resultate.

Die Untersuchung umfasst die drei wichtigsten Säuren des Phosphors: Orthophosphorsäure, phosphorige Säure und unterphosphorige Säure. Alle Bestimmungen der Bildungswärme be-

ziehen sich auf den normalen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Phosphor. Auf amorphen Phosphor bezogen würde die Bildungswärme dieser Säuren beträchtlich geringer werden; da aber der Unterschied sich mit der Darstellungsweise des amorphen Phosphors sehr ändert, so kann man mit diesem keine constanten Werthe erhalten. Wo nicht anders bemerkt ist, beziehen sich die Zahlenwerthe alle auf eine Temperatur von 18—20° C. Die Lösungswärme der krystallisirten unterphosphorigen Säure musste aber wegen des niedrigen Schmelzpunktes der Säure bei etwa 12° gemessen werden.

---

1. Schmelzwärme und Molecularvolumen.

	Molecül	Schmelzpunkt	Schmelzwärme	Specifisches Gewicht der geschmolzenen Säure	Molecularvolumen der geschmolzenen Säure
PO_4H_3	98gr	38,6° C.	— 2520c	1,884 bei 18,2°	52,02cc
PO_3H_3	82	70,1	— 3070	1,651 „ 21,2	49,66
PO_2H_3	66	17,4	— 2310	1,493 „ 18,8	44,20

Die Schmelzwärme ist diejenige Wärmetönung, welche beim Uebergang vom krystallisirten in den flüssigen Zustand eines Molecüls der Säure eintritt; sie ist bekanntlich negativ. Das Molecularvolumen zeigt, wie viele Cubikcentimeter das Volumen eines Molecüls der geschmolzenen Säure beträgt, wenn die Einheit des Moleculargewichtes 1 Grm. ist.

---

2. Wärmetönung bei der Lösung der Säuren in Wasser.

	Krystallisirte Säuren	Geschmolzene Säuren
(PO^4H^3, Aq)	+ 2690c	+ 5210c
(PO^3H^3, Aq)	— 130	2940
(PO^2H^3, Aq)	— 170	2140

Die geschmolzenen Säuren lösen sich demnach alle unter Wärmeentwicklung, von den krystallisirten dagegen nur die Orthophosphorsäure.

---

3. Wärmetönung bei der Bildung der Säuren aus ihren Elementen.

Zustand der gebildeten Säuren	Reaction	Wärmetönung	Differenz
Krystallisirte Säuren	(P, O^4, H^3)	302600^c	
			74900^c
	(P, O^3, H^3)	227700	
			87730
	(P, O^2, H^3)	139970	
Geschmolzene Säuren	(P, O^4, H^3)	300080	
			75450
	(P, O^3, H^3)	224630	
			86970
	(P, O^2, H^3)	137660	
Wässrige Lösungen	(P, O^4, H^3, Aq)	305290	
			77720
	(P, O^3, H^3, Aq)	227570	
			87770
	(P, O^2, H^3, Aq)	139800	

Die mit Differenz bezeichnete Spalte enthält die Wärmetönung bei der Ueberführung einer dieser Säuren durch direkte Oxydation in die nächst höhere Oxydationsstufe, ohne Aenderung des Aggregatzustandes der Säure.

Aus den mitgetheilten Werthen kann man die Wärmetönung berechnen, welche stattfindet, wenn die Säuren des Phosphors direkt aus Phosphor, Sauerstoff und Wasser gebildet werden; nämlich für die Phosphorsäure nach der Formel

$$(P^2, O^5, Aq) + 3(H^2, O) = 2(P, O^4, H^3, Aq)$$

und ebenso für die anderen Säuren. Die folgende Tabelle enthält die einer solchen Bildungsart entsprechenden Wärmetönungen, zugleich mit den von Favre im Jahre 1853 gegebenen Werthen:

	Thomsen	Favre
(P^2, O^5, Aq)	405500^c	418950^c
(P^2, O^3, Aq)	250060	280800
(P^2, O, Aq)	74520	96600

Die Abweichungen sind bedeutend; aber die älteren Versuche Favre's können wegen der benutzten Untersuchungsmethode nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen.

Wenn das Anhydrid der Phosphorsäure durch Auflösen in Wasser Orthophosphorsäure bildete, so würde die Bildungswärme des Anhydrids die Differenz sein zwischen der obigen Grösse und der Wärmetönung beim Auflösen der Säure in Wasser. Ich habe für die letzte Reaction etwa 35600^c gefunden[1]), und daraus würde dann als Bildungswärme des Phosphorsäureanhydrids der Werth $(P^2, O^5) = 369900^c$ resultiren, welcher mit den von Abria und Andrews durch Verbrennung erhaltenen Werthen 362800 und 367800^c ziemlich übereinstimmt. Aber die Wärmetönung, welche einer Umwandlung von Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure in wässriger Lösung entspricht, ist noch unbekannt, und der eben besprochene Werth demnach nur approximativ.

---

[1]) Zwei Versuche, in welchen 5,14 und 5,00 Grm. Anhydrid in 700 Grm. Wasser gelöst wurden, gaben eine Wärmeentwicklung von 1287 und 1251^c, was für 1 Molecül Anhydrid 35550^c ausmacht. Ein kleiner Wärmeverlust wegen der energischen Reaction ist kaum zu vermeiden.

D. Sauerstoffverbindungen des Arsens.

(Aus Journ. f. prakt. Chemie [2]; Bd. 11, Seite 174—185.)

Die Säuren des Arsens zeigen zum Wasser eine bedeutend geringere Affinität als die des Phosphors. Die arsenige Säure kommt nur als Anhydrid vor, und die Arsensäure verliert leicht bei höherer Temperatur ihren ganzen Wassergehalt. Auch zum Sauerstoff ist die Affinität geringer als beim Phosphor, und die Säuren des Arsens werden ziemlich leicht reducirt. Während die Arsensäure sich bezüglich ihrer Neutralisationsphänomene ganz der Orthophosphorsäure anschliesst, indem sowohl die Grösse der Neutralisationswärme als die Vertheilung derselben auf die 3 Natronmolecüle fast dieselbe ist (vergl. Seite 208), weicht dagegen die arsenige Säure ganz von der phosphorigen ab.

Die arsenige Säure, deren Neutralisationswärme ich ebenfalls oben mitgetheilt habe, gehört zu den schwächsten Säuren; sie zeigt nur die Hälfte der Neutralisationswärme der Mehrzahl der Säuren. Ein Molecül As_2O_3 in wässriger Lösung giebt mit Natronhydrat eine Wärmeentwicklung, die der Natronmenge fast proportional ist, bis diese 2 Molecüle beträgt, und ist alsdann 13780^c, während wässrige Lösungen von Kohlensäure, Borsäure und unterchloriger Säure, die für sehr schwache Säuren angesehen werden, doch im Mittel 20000^c als Neutralisationswärme haben. Das Molecül As_2O_3 ist demnach wie dasjenige der Borsäure B_2O_3 in wässriger Lösung eine zweibasische Säure, wenn man überhaupt die Neutralisation dieser schwachen Säuren, welche

kaum die Reaction des Natrons aufzuheben vermögen, in ähnlicher Art wie diejenige der stärkeren Säuren auffassen darf. Das Molecül P_2O_3 dagegen bildet in wässriger Lösung 2 Molecüle einer zweibasischen Säure und sättigt demnach 4 Molecüle Natronhydrat.

I.

Oxydation von Arsen zu Arsensäure.

Die Wärmetönung bei der Oxydation des Arsens habe ich durch Processe auf nassem Wege gemessen, weil diese sich stets mit grosser Genauigkeit untersuchen lassen. Wird feingepulvertes Arsen mit Brom und einer grösseren Wassermenge zusammengebracht, so bilden sich Arsensäure und Bromwasserstoffsäure. Dieser Process bildet die Grundlage der Untersuchung.

Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt. Ein kugelförmiges Gefäss von Platin wurde mit 500 Grm. Wasser beschickt und pulverförmiges Arsen zugesetzt. Nach Beobachtung der Temperatur wurde Brom von der Temperatur des Wassers in solcher Menge zugefügt, dass ein Theil des Arsens ungelöst blieb. Durch die Rührvorrichtung des Calorimeters wurde die Flüssigkeit in steter Bewegung gehalten; die anfangs durch gelöstes Brom gefärbte Flüssigkeit entfärbt sich bald vollständig, indem alles Brom in Bromwasserstoffsäure übergeführt wird, während der Ueberschuss des Arsens ungelöst bleibt. Die Flüssigkeit enthält nach Beendigung des Processes nur Arsensäure und keine arsenige Säure. Nach Beobachtung der Temperatur ist der Versuch beendet, und es wird dann die Quantität des gelösten Bromwasserstoffs bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden 150 Grm. der Flüssigkeit mit Silbernitrat niedergeschlagen und das Bromsilber gewogen; ist das Gewicht des Bromsilbers

a, so wird die Brommenge in 150 Grm. der Flüssigkeit gleich $\frac{80}{188} \cdot a$ sein. Um nun das Gesammtgewicht des gelösten Broms zu berechnen, muss man berücksichtigen, dass das Wasser durch Aufnahme von Brom und Arsen sein ursprüngliches Gewicht, 500 Grm., geändert hat. Da das Gewichtsverhältniss, in welchem sich Brom und Arsen im Wasser lösen, 400 : 75 oder 1 : 0,19 ist, so wird in den 150 Grm. Flüssigkeit ausser $\frac{80}{180}\, a$ Brom noch $\frac{80}{180} \cdot 0{,}19 \cdot a$ Arsen gelöst sein; der Rest ist aber Wasser, und es wird demnach die ganze für die 500 Grm. Wasser des Versuches benutzte Brommenge nach der Formel

$$B = \frac{\frac{80}{188}\, a \cdot 500}{150 - \frac{80}{188} \cdot 1{,}19 \cdot a}$$

berechnet.

Der chemische Process ist der folgende:

$$5\,Br + 4\,H_2O + As = 5\,BrH + AsO_4H_3,$$

und da die Reaction in wässrigen Lösungen stattfindet, so wird die thermische Reactionsformel

$$5\,(Br, H, Aq) - 4\,(H^2, O) + (As, O^4, H^3, Aq) = R.$$

Für die Berechnung der folgenden Versuche ist zu beachten: Die Wassermenge im Calorimeter beträgt 500 Grm., der Wasserwerth des Calorimeters ist 6 Grm.; ferner

a das aus 150 Grm. der Flüssigkeit entstandene Bromsilber,

B die totale im Versuche gelöste Brommenge,

R das Resultat auf 5 Atome Brom berechnet, indem

$$R = \frac{5 \times 80}{B}\,(t_b - t_a)\, 506.$$

(As, Br^5, Aq)

No.	T	t_a	t_b	a	B	R
855	18,0°	18,050°	20,245°	3,691gr	5,301gr	83800c
856	18,0	17,930	20,990	5,120	7,389	83810
857	18,0	17,110	20,050	4,943	7,130	83455

Der oben gegebenen Reactionsformel zufolge ist die Wärmetönung der Versuche

$$R = 5 \,.\, 28380 - 4 \,.\, 68360 + (As, O^4, H^3, Aq) = 83690^c,$$

und daraus folgt die Bildungswärme der Arsensäure:

$$(As, O^4, H^3, Aq) = 215230^c.$$

Wenn die Arsensäure nicht als Hydrat, sondern als Anhydrid gebildet gedacht wird, dann wird die Wärmetönung

$$(As^2, O^5, Aq) = 225380^c,$$

denn es ist

$$2(As, O^4, H^3, Aq) = 3(H^2, O) + (As^2, O^5, Aq).$$

II.

Oxydation von arseniger Säure zu Arsensäure.

Wenn eine stark verdünnte wässrige Lösung von Jodsäure in eine wässrige Lösung von arseniger Säure gegossen wird, und die letzte etwas mehr arsenige Säure enthält, als durch den Sauerstoff der Jodsäure oxydirt werden kann, dann ist in wenigen Augenblicken die Jodsäure vollständig zu Jodwasserstoff reducirt, wobei sich gleichzeitig Arsensäure bildet. Diesen Process habe ich für die calorimetrische Untersuchung gewählt, weil er schnell und bestimmt verläuft, und deshalb eine genaue Messung der Wärmetönung erlaubt.

Meine Jodsäurelösung hatte die Concentration $JO_3H + 1200\,H_2O$, und in jedem Versuche wurde $\frac{1}{50}$ Molecül oder 435,42 Grm. benutzt. Die Lösung der arsenigen Säure hatte die Concentration $As_2O_3 + 750\,H_2O$, und in jedem Versuche wurde $\frac{1}{25}$ Molecül oder 547,92 Grm. benutzt. Da der chemische Process,

$$2\,JO_3H + 3\,As_2O_3 = 2\,JH + 3\,As_2O_5,$$

drei Molecüle arsenige Säure auf 2 Molecüle Jodsäure verlangt, während in den Versuchen das Verhältniss von 2:1 benutzt wurde, so war ein Ueberschuss von arseniger Säure zugegen.

In der folgenden Tabelle bezeichnet:

a die Wassermenge des Behälters A (Jodsäure),
b „ „ „ „ B (arsen. Säure),
t_a und t_b die Temperatur dieser Flüssigkeiten,
t_c die Temperatur nach der Reaction.

Da der Wasserwerth des Calorimeters 8 Grm. beträgt und in jedem Versuche $\frac{1}{50}$ Molecül Jodsäure vollständig reducirt wurde, so beträgt die Wärmetönung für je 2 Molecüle JO_3H oder 3 Molecüle As_2O_3

$$R = 100\left[(t_c - t_a)\,a + (t_c - t_b)(b + 8)\right].$$

$(2\,JO^3H\,Aq\,,3\,As^2O^3\,Aq)$

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	R
858	432gr	548gr	18,0°	18,230°	17,625°	19,425°	150240c
859	432	548	18,0	17,930	17,800	19,385	149710

Das Mittel der beiden Versuche ist 149975c. Die thermische Reactionsformel giebt

$$3\,(As^2O^3\,Aq\,,O^2) - 2\,(JH\,Aq\,,O^3) = R,$$

und da dem letzten Process nach meinen Versuchen die Wärmetönung 2.42630c entspricht, so wird

$$(As^2O^3\,Aq\,,O^2) = 78410^c,$$

d. h. 1 Molecül in Wasser gelöste arsenige Säure entwickelt 78410c Wärmeeinheiten, wenn es durch freien Sauerstoff zu wässriger Arsensäure oxydirt wird.

Für die direkte Oxydation von Arsen zu Arsensäure fanden wir oben den Werth

$$(As^2, O^5, Aq) = 225380^c,$$

und wird von diesem der zuletzt gefundene Werth abgezogen, dann erhalten wir

$$(As^2, O^3, Aq) = 146970^c$$

als die Wärmetönung bei der direkten Oxydation von Arsen zu arseniger Säure in wässriger Lösung.

Die für die Versuche benutzte Lösung von arseniger Säure war durch Auflösen von emailleartiger Säure in Wasser dargestellt. Die Lösung wurde erst ein paar Monate nach der Darstellung benutzt und diente auch zu den im ersten Bande Seite 199 ff. besprochenen Neutralisationsversuchen; sie entspricht demnach wohl dem emailleartigen Anhydrid.

III.

Lösungswärme der Säuren.

Die Anhydride der Arsensäure und der arsenigen Säure lösen sich so langsam in Wasser, dass die Lösungswärme nicht direkt bestimmt werden kann. Ich benutzte deshalb die Methode, die Anhydride im fein gepulverten Zustande in Natronlauge von bestimmter Stärke zu lösen. Da die Neutralisationswärme dieser beiden Säuren als wässrige Lösungen nach meinen Untersuchungen bekannt ist, so hat man nur die Neutralisationswärme von der Wärmetönung beim Auflösen der Anhydride in Natron abzuziehen, um die Lösungswärme der Säuren zu erhalten. Die Concentration der Natronlösung war $NaOH + 100 H_2O$ in dem Versuche mit arseniger Säure, dagegen $NaOH + 148 H_2O$ im Versuche mit dem Arsensäureanhydrid.

Der Versuch mit der Arsensäure wurde durch direktes Auflösen von $\frac{1}{40}$ Molecül As_2O_5 oder 5,75 Grm. Anhydrid in einer 800 Grm. Wasser und $\frac{3}{10}$ Molecül $NaOH$ enthaltenden Flüssigkeit angestellt; die beobachtete Wärmetönung war die folgende:

$(As^2O^5, 12\,NaOH\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	R
860	19,5°	18,125°	20,625°	80800°

wo

$$R = 40 . 808\,(t_b - t_a).$$

Der Versuch mit der arsenigen Säure wurde dagegen nach der Mischungsmethode angestellt, und zwar wurde $\frac{1}{16}$ Molecül fein gepulverter arseniger Säure, d. h. 12,375 Grm. mit 450 Grm. Wasser zusammengerührt und dann mit einer 450 Grm. Wasser und $\frac{1}{4}$ Molecül NaOH enthaltenden Flüssigkeit gemischt. Dieser Weg musste eingeschlagen werden, weil die arsenige Säure in fein gepulvertem Zustande sich nur schwierig vom Wasser benetzen lässt. Die Wärmetönung war folgende:

$(As^2O^3, 4\,NaOH\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
861	17,5°	17,305°	17,530°	17,935°	7520°

wo

$$R = 16\,[450\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b)].$$

Nach meinen Seite 208 mitgetheilten Untersuchungen giebt 1 Molecül As_2O_5 in wässriger Lösung mit 12 NaOH eine Wärmeentwicklung von 2 . 37400°; da ferner

$$(As^2O^5, Aq) + (As^2O^5Aq, 12\,NaOH\,Aq) = (As^2O^5, 12\,NaOH\,Aq),$$

ist, und da wir für die letzte Reaction (No. 860) 80800° gefunden haben, so erhält man

$$(As^2O^5, Aq) = +\,6000^c;$$

d. h. ein Molecül As_2O_5 löst sich in Wasser unter einer Wärmeentwicklung von 6000 Wärmeeinheiten. Ich habe oben mitgetheilt, dass das Phosphorsäureanhydrid unter denselben Umständen 35600° giebt, und es folgt demnach, dass die Arsen-

säure eine bedeutend geringere Affinität zum Wasser besitzt, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt.

Eine wässrige Lösung, welche 1 Molocül As_2O_3 enthält, entwickelt, wie oben gezeigt, mit 4 Molecülen Natronhydrat 15070^c, während wir hier (No. 861) für die Lösung des Anhydrids in derselben Natronmenge nur 7520^c fanden, und daraus folgt dann

$$(As^2O^3, Aq) = -7550^c.$$

d. h. die emailleartige arsenige Säure löst sich in Wasser unter einer Wärmeabsorption von 7550^c. Dieses deutet darauf hin, dass sie keine Affinität zum Wasser besitzt, und dass die wässrige Lösung die arsenige Säure als Anhydrid enthalten muss.

Die Lösungswärme des krystallisirten Arsensäuretrihydrates AsO_4H_3 habe ich ebenfalls untersucht. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{6}$ Molecül oder 23,67 Grm. in 700 Grm. Wasser gelöst und folgende Wärmetönung gefunden:

(AsO^4H^3, Aq)

No.	T	t_a	t_b	R
862	18,6°	18,580°	18,485°	—402^c
863	18,6	18,510	18,415	—402

Das Arsensäurehydrat AsO_4H_3 löst sich demnach in Wasser unter schwacher Wärmeabsorption, während die krystallisirte Orthophosphorsäure, wie wir oben Seite 211 gefunden haben, sich unter Wärmeentwicklung (2690^c) löst.

Die die Bildung von Arsensäurehydrat aus Anhydrid und Wasser begleitende Wärmetönung findet sich nach folgender Formel:

$$(As^2O^5, 3H^2O) + 2(AsO^4H^3, Aq) = (As^2O^5, Aq),$$

und nach den oben mitgetheilten Resultaten wird dann

$$(As^2O^5, 3H^2O) = 6800^c,$$

d. h. wenn 3 Molecüle Wasser sich mit dem Anhydrid der Arsensäure zu Hydrat verbinden, so ist die Wärme-

tönung 6800°; dieses ist nur eine geringe Wärmemenge, besonders wenn man diejenige abziehen wollte, die vom Wasser beim Erstarren abgegeben wird und für 3 Molecüle 4320° beträgt. Bei der Phosphorsäure ist die Wärmeentwicklung, welche die ähnliche Bildung des Hydrates aus dem Anhydrid begleitet, etwa 30000°.

Für die Lösungswärme der Säuren des Arsens und die Hydratbildung der Arsensäure haben wir demnach folgende Werthe:

$$(As^2O^3, Aq) = -7550^c$$
$$(As^2O^5, Aq) = +6000$$
$$(AsO^4H^3, Aq) = -400$$
$$(As^2O^5, 3H^2O) = +6800.$$

IV.

Zusammenstellung der Resultate und Discussion derselben.

Wenn man die letzterhaltenen Werthe mit den oben für die Bildung der Säuren aus den Elementen gefundenen Wärmetönungen combinirt, dann erhält man die Bildungswärme der Anhydride und des Arsensäurehydrats. Man hat nämlich

$$(As^2, O^5) + (As^2O^5, Aq) = (As^2, O^5, Aq)$$
$$(As, O^4, H^3) + (AsO^4H^3, Aq) = (As, O^4, H^3, Aq) \text{ u. s. w.,}$$

und mit Benutzung der nunmehr bekannten Werthe findet man für die Säuren des Arsens folgende Wärmetönungen:

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(As^2, O^5)	219380^c	Bildungswärme der Anhydride, vergl. Seite 239.
(As^2, O^3)	154670	
(As, O^4, H^3)	215630	Bildungswärme des kryst. Arsensäurehydrats.
(As^2, O^5, Aq)	225380	Bildungswärme der Säuren in wässriger Lösung.
(As^2, O^3, Aq)	147120	
(As, O^4, H^3, Aq)	215230	
(As^2O^3, O^2)	64710	Oxydationswärme der arsenigen Säure.
(As^2O^3Aq, O^2)	78260	
$(As^2O^5, 3H^2O)$	6800	Hydratbildung.
(As^2O^5, Aq)	6000	Lösungswärme.
(As^2O^3, Aq)	— 7550	
(AsO^4H^3, Aq)	— 400	

Die Resultate, welche Favre bezüglich der Wärmetönung der Bildung dieser Säuren erhalten hatte, stimmen mit meinen Resultaten recht gut überein, sind aber doch um etwa 2 Procent geringer als meine Werthe; nämlich:

	Thomsen	Favre
(As^2, O^5, Aq)	225380^c	221670^c
(As^2, O^3, Aq)	147120	143380
(As^2O^3, Aq)	— 7550	— 7350

Das Arsen giebt mit dem Sauerstoff durchgängig eine bedeutend geringere Wärmeentwicklung als der Phosphor. Die Bildung des Arsensäureanhydrids ist von einer Wärmeentwicklung von 219380^c begleitet, während sie für das Phosphorsäureanhydrid annähernd 369900^c ist. Für die Orthoarsensäure im krystallisirten Zustande beträgt sie 215630^c, während der Orthophosphorsäure 302600^c entspricht. Auch der Uebergang von der niederen zur höheren Oxydationsstufe ist beim Arsen von einer bedeutend geringeren Wärmeentwicklung begleitet als beim Phosphor; wenn 1 Molecül As_2O_3 in wässriger Lösung durch Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff in Arsensäure übergeht, so beträgt die Wärmetönung 78260^c, während 1 Molecül P_2O_3 in wäss-

riger Lösung bei der ähnlichen Oxydation eine Wärme von 2.77720^c abgiebt, oder sehr nahe die doppelte Quantität. Wenn 1 Molecül N_2O_3 unter ähnlichen Umständen zu Salpetersäure oxydirt wird, ist die Oxydationswärme 36400^c, und dieselbe steht in diesen drei verwandten Processen in einem annähernd einfachen Verhältnisse, nämlich

$$(N^2O^3Aq, O^2) = 1.36400^c = 36400^c$$
$$(As^2O^3Aq, O^2) = 2.39175 = 78350$$
$$(P^2O^3Aq, O^2) = 4.38860 = 155440.$$

Die Bildungswärme der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure, des Phosphorsäureanhydrids und des Arsensäureanhydrids zeigen ähnliche einfache Verhältnisse:

Flüssige Säuren	(P, O^4, H^3)	$= 300080^c$	$= 4.75020$
	(P, O^3, H^3)	$= 224630$	$= 3.74880$
Lösungen	(P, O^4, H^3, Aq)	$= 305290$	$= 4.76320$
	(P, O^3, H^3, Aq)	$= 227570$	$= 3.75860$
Anhydride	(P^2, O^5)	$= 369900$	$= 5.73980$
	(As^2, O^5)	$= 219380$	$= 3.73130$
	(As^2, O^3)	$= 154670$	$= 2.77330.$

Bekanntlich oxydirt Jod eine alkalische Lösung von arseniger Säure sehr leicht, während es auf eine wässrige Lösung derselben Säure fast gar nicht einwirkt. Die gefundenen Werthe zeigen nun, dass die letzte Reaction von einer Wärmeabsorption begleitet sein würde, während der ersten Reaction eine Wärmeentwicklung entspricht; denn es ist

$$(As^2O^3Aq, J^4) = (As^2O^3Aq, O^2) + 4(J, H, Aq) - 2(H^2, O)$$
$$-5780 = 78260^c + 52680^c - 136720^c.$$

Die Reaction würde demnach von einer Wärmeabsorption von 5780^c begleitet sein; sie findet aber überhaupt nicht statt. Wird dagegen Natron oder kohlensaures Natron hinzugesetzt, dann ändert sich die Sache, indem dann die Neutralisationswärme der sich bildenden 6 Molecüle Säure hervortritt, während nur die schwache Affinität des Natrons zur arsenigen Säure zu über-

winden ist, die hinzukommenden Wärmetönungen betragen alsdann für die Neutralisation von

4 Molecülen Jodwasserstoffsäure	$= 4 . 13750 =$	55000^c
2 Molecülen Arsensäure	$= 2 . 37400 =$	74800
		129800
— 1 Molecül arsenige Säure		15580
	Ueberschuss	114220^c

und der Oxydationsprocess findet unter diesen Umständen mit beträchtlicher Wärmeentwicklung statt. Selbst wenn das Natron als doppeltkohlensaures Salz zugegen ist und die Kohlensäure gasförmig durch den Process ausgetrieben wird, wozu nach meinen Untersuchungen $6 . 16910^c = 101460^c$ verbraucht werden, wird doch noch stets der Process unter Wärmeentwicklung verlaufen.

Wird anstatt Jod entweder Brom oder Chlor zur Oxydation benutzt, dann kann sie selbst ohne Mitwirkung von Natron stattfinden; denn für die Bildungswärme von 4 Molecülen Jodwasserstoffsäure, 52680^c, tritt diejenige von 4 Molecülen Brom- oder Chlorwasserstoffsäure ein, 113520 oder 157280^c, welche jene weit überschreiten und den Process unter starker Wärmeentwicklung stattfinden lassen.

Wenn man anstatt arsenige Säure phosphorige Säure durch Jod, Brom oder Chlor in wässriger Lösung oxydirt, so wird die Wärmetönung sehr beträchtlich, denn anstatt des Gliedes $(As^2 O^3 Aq, O^2) = 78260^c$, tritt alsdann $(P^2 O^3 Aq, O^2) = 2 . 77720^c$ auf, d. h. fast der doppelte Werth. Merkwürdigerweise geht aber die Oxydation der phosphorigen Säure nur langsam vor sich. Wir haben oben die Oxydation zur quantitativen Bestimmung durch Bromwasser vollzogen, welches am schnellsten zu wirken scheint, aber der Process dauert doch mehrere Minuten. Chlorwasser und phosphorige Säure können mehr als 15 Minuten lang auf einander reagiren, ehe die Reaction beendet ist, obgleich beide Körper, in Wasser gelöst, innig gemischt sind. Sehr wahrscheinlich liegt die Ursache in der verschiedenen Constitution der beiden Lösungen. Die wässrige Lösung der arsenigen Säure enthält das Anhydrid $As_2 O_3$, denn dieses löst sich in

Wasser unter starker Wärmeabsorption, während in fast allen Fällen, wo eine nachweisbare Hydratbildung stattfindet, der Körper sich unter Wärmeentwicklung löst.

Die phosphorige Säure ist dagegen als Hydrat in der Lösung zugegen, und es ist wohl möglich, dass die Oxydation der arsenigen Säure deshalb schneller verläuft, weil hier nur eine Addition von Sauerstoff und Wasser nöthig ist, während die Oxydation der phosphorigen Säure eine grössere Aenderung im Bau des Molecüls erfordert.

V.

Nachtrag.

Durch spätere Versuche (vergl. No. 949 ff.) habe ich die Bildungswärme des Arsenchlorürs, $As Cl_3$, direkt gemessen; aus derselben und der Lösungswärme des Arsenchlorürs (vergl. No. 947 ff.) kann die Bildungswärme der arsenigen Säure in gewöhnlicher Weise berechnet werden. Man findet dann (vergl. l. c.)

$$(As^2, O^3, Aq) = 147270^c,$$

während wir oben auf indirektem Wege den Werth

$$(As^2, O^3, Aq) = 146970^c$$

erhielten. Der Unterschied beträgt nur 2 Promille; der Mittelwerth 147120^c ist desshalb in der Tabelle Seite 236 eingeführt und für die Berechnungen benutzt worden.

E. Sauerstoffverbindungen des Antimons und Wismuths.

I.

Antimonoxyd.

Die Oxydationswärme des Antimons lässt sich nicht genau direkt bestimmen, weil das Verbrennungsprodukt keine constante Zusammensetzung besitzt; auch kann dieselbe nicht durch Reduktion von Antimonverbindungen gemessen werden, weil das ausgeschiedene metallische Antimon verschiedene Modificationen annehmen kann. Ich zog daher vor, ihren Werth aus der Bildungswärme der Chlorverbindungen, die ich direkt gemessen habe, abzuleiten.

Aus den Untersuchungen über die Chlorverbindungen der Metalloide folgt (Versuch No. 951 ff.), dass die Bildungswärme des Antimonchlorürs

$$(Sb, Cl^3) = 91390^c$$

beträgt, und dass diese Verbindung bei ihrer **vollständigen** Zersetzung durch Wasser unter Bildung von Antimonoxydhydrat und wässriger Chlorwasserstoffsäure eine Wärmetönung von

$$(Sb Cl^3 : Aq) = 7730^c$$

zeigen würde. Freilich zersetzt sich das Antimonchlorür nicht vollständig durch Wasser, da sich gewöhnlich die Verbindung $Sb_4 O_5 Cl_2$ unter einer Wärmeentwicklung von 8910^c für jedes Mo-

Molecül zersetztes Antimonchlorür bildet; aber durch einen besonderen Versuch No. 963 wurde gefunden, dass die Bildung dieser Verbindung anstatt Antimonoxydhydrat die Wärmetönung um 1180° erhöht, so dass die angegebene Zersetzungswärme in der That diejenige der vollständigen Zersetzung ist.

Die Wärmetönung der Zersetzung des Antimonchlorürs durch Wasser unter Bildung von Antimonoxydhydrat und wässrige Chlorwasserstoffsäure besteht aus folgenden Gliedern:

$$-(Sb, Cl^3) - 2(H^2, O) + 3(H, Cl, Aq) + (Sb, O^2, H, H^2O) = 7730^c.$$

Werden in die Gleichung die schon bekannten Reactionswerthe eingeführt, so folgt

$$(Sb, O^2, H, H^2O) = 117890^c$$

als Bildungswärme des Antimonoxydhydrats, wenn dasselbe aus den angegebenen Bestandtheilen gebildet wird.

Man könnte aber auch die Bildungswärme für denselben Körper in der Weise zu bestimmen suchen, dass sie seiner Bildung aus Metall, Sauerstoff und Wasser entspricht; man findet den Werth in folgender Weise:

$$2(Sb, O^2, H, H^2O) = (Sb^2, O^3, 3H^2O) + (H^2, O),$$

und folglich wird

$$(Sb^2, O^3, 3H^2O) = 167420^c.$$

Das Antimonoxyd besitzt nur sehr schwache basische Eigenschaften; aus dem citirten Versuche geht hervor, dass 2 Molecüle wässriger Chlorwasserstoffsäure, wenn sie auf 4 Molecüle SbO_3H_3 reagiren und dadurch die Verbindung $Sb_4O_5Cl_2$ bilden, nur 4720° entwickeln, während sie mit Natronlösung 27490° geben würden; aber jedenfalls besitzt das Antimonoxyd eine bestimmte basische Eigenschaft, und ist dies die Ursache der bekannten Erscheinung, dass das Antimonchlorür nicht ganz vom Wasser zersetzt wird (vergl. Antimonchlorür).

II.

Antimonsäure.

Die Bildungswärme der Antimonsäure habe ich in ähnlicher Weise wie die des Antimonoxyds gemessen, indem ich einerseits die Bildungswärme des Antimonpentachlorids, andererseits die Wärmetönung bei der Zersetzung dieses Körpers durch Wasser bestimmte (vergl. die Versuche No. 955 bis 962 unter dem Abschnitte der Chlorverbindungen).

Die Zersetzung des Antimonchlorids durch Wasser ist vollständig; jedes Molecül bildet 1 Molecül $Sb O_4 H_3 + H_2 O$ und 5 Molecüle wässrige Chlorwasserstoffsäure; für die entsprechende Wärmetönung fand ich

$$(Sb\,Cl^5 : Aq) = 35200^c,$$

und für die Bildungswärme des Chlorids

$$(Sb, Cl^5) = 104870^c.$$

Werden diese Werthe in die folgende Formel

$$(Sb\,Cl^5 : Aq) = \begin{cases} -(Sb, Cl^5) - 3(H^2, O) + 5(H, Cl, Aq) \\ +(Sb, O^3, H, H^2O) \end{cases}$$

welche die Wärmetönung bei der Zersetzung des Antimonchlorids durch Wasser zergliedert, eingesetzt, so folgt die **Bildungswärme des Antimonsäurehydrats:**

$$(Sb, O^3, H, H^2O) = 148570^c,$$

und aus dieser Grösse findet man analog wie oben beim Antimonoxyd

$$(Sb^2, O^5, 3H^2O) = 228780^c$$

als Wärmetönung bei der Bildung des Antimonsäurehydrats aus Antimon, Sauerstoff und Wasser.

Die Bildungswärme der Sauerstoffverbindungen des Antimons sind in der folgenden Tabelle mit derjenigen der Arsenverbindungen zusammengestellt:

$(As^2, O^3) = 154670^c$	$(Sb^2, O^3, 3H^2O) = 167420^c$
$(As^2, O^5, 3H^2O) = 226180$	$(Sb^2, O^5, 3H^2O) = 228780$.

Da ein Hydrat der arsenigen Säure unbekannt ist, so kann man nur die Bildung des Anhydrids mit dem Antimonoxydhydrat vergleichen; aber jedenfalls geht deutlich hervor, dass die Bildungswärme des letzteren beträchtlich grösser als diejenige der arsenigen Säure ist, während der Unterschied für Antimonsäure und Arsensäure nur gering wird. Das Antimon zeigt demnach eine grössere Affinität zum Sauerstoff als Arsen, aber eine weit geringere als Phosphor, und wir sehen also auch in dieser Gruppe von Metalloiden, wie in der Gruppe: Chlor, Brom und Jod, dass das mittlere Glied die geringste Affinität zum Sauerstoff besitzt; in der folgenden Gruppe: Schwefel, Selen und Tellur, werden wir dieselbe Beobachtung machen können.

III.

Wismuthoxyd.

Die Untersuchung über die Bildungswärme des Wismuthoxyds ist gerade wie diejenige über das Antimonoxyd durchgeführt. Die Bildungswärme des Wismuthchlorürs, $BiCl_3$, wurde durch die Versuche No. 964 ff. direkt bestimmt, und zwar wurde gefunden:

$$(Bi, Cl^3) = 90850^c.$$

Ferner wurde die Wärmetönung bei der Zersetzung von Wismuthchlorür durch Wasser, wobei sich das Oxychlorür BiOCl bildet, gemessen; die Versuche No. 968 ff. geben den Werth:

$$(BiCl^3 : Aq) = 7826^c \ldots\ldots \text{Bildung von BiOCl.}$$

Schliesslich wurde noch die Wärmetönung bei der Bildung desselben Oxychlorürs durch die Reaction von Wismuthoxydhydrat auf wässrige Chlorwasserstoffsäure bestimmt; die Versuche No. 970 ff. geben das Resultat:

$$(Bi\,O^2H.H^2O, H\,Cl\,Aq) = 14180^c.$$

Der Unterschied zwischen diesen beiden Werthen, — 6354ᶜ, stellt diejenige Wärmetönung dar, welche bei der vollständigen Zersetzung des Wismuthchlorürs durch Wasser eintreten würde. Die eine derartige Reaction begleitende Wärmetönung setzt sich, wie bekannt, aus den folgenden Gliedern zusammen:

$$-(Bi, Cl^3) - 2(H^2, O) + 3(Cl, H, Aq) + (Bi, O^2, H, H^2O) = -6354^c,$$

und wenn in diese Formel die den einzelnen Reactionen entsprechenden Werthe eingeführt werden, so erhält man die **Bildungswärme des Wismuthoxydhydrats**

$$(Bi, O^2, H, H^2O) = 103270^c,$$

und aus derselben nach analoger Entwicklung wie Seite 241

$$(Bi^2, O^3, 3H^2O) = 138180^c.$$

Die Wärmetönung bei der Bildung von Wismuthoxydhydrat aus Metall, Sauerstoff und Wasser beträgt demnach 138180ᶜ für je 2 Atome Metall, und Wismuth zeigt also eine geringere Oxydationswärme als Antimon und Arsen.

Wismuthoxyd besitzt weit stärkere **basische Eigenschaften** als Antimonoxyd, und das Oxychlorid, $Bi\,O\,Cl$, sowie auch das sogenannte basische Nitrat, $Bi\,O.NO_3$, sind wahrscheinlich als normale Salze des Radicals $Bi\,O$ anzusehen. Die Wärmetönung bei der Reaction von 1 Molecül Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung auf 1 Molecül $Bi\,O.OH + H_2O$ beträgt 14180ᶜ oder etwas mehr als diejenige, welche 1 Molecül Natronhydrat in wässriger Lösung bei der Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt.

F. Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Meine Untersuchungen über die Sauerstoffverbindungen des Schwefels umfassen die schweflige Säure, die Schwefelsäure, die unterschweflige Säure, die Dithionsäure und die Tetrathionsäure, die zum Theil im freien Zustande, theils als Verbindungen rein darstellbar sind. Dagegen habe ich die sogenannte hydroschweflige Säure und die Pentathionsäure, sowie die Ueberschwefelsäure nicht untersucht, weil ich an der Reindarstellung dieser Säuren zweifelte; ebenfalls ist die Trithionsäure ausser Acht gelassen, weil sie mir keine zweckmässige Reaction darbot.

I.

Schweflige Säure.

1. Verbrennungswärme des rhombischen und des monoklinischen Schwefels.

Zur Bestimmung der Verbrennungswärme des Schwefels wurde reiner Schwefel im Calorimeter mit trocknem Sauerstoff verbrannt, wobei sowohl das Gewicht des Schwefels als dasjenige der gebildeten Produkte bestimmt wurde. Ausser schwefliger Säure bildet sich nämlich stets etwas Schwefelsäureanhydrid. Das Calorimeter war das Seite 176 abgebildete, ganz aus Platin gefertigt, welches einen etwa 200 Cubikcentimeter grossen Verbrennungsraum und eine etwa 1,8 Meter lange Condensations-

röhre enthält. Der zu verbrennende Schwefel wurde in einer kleinen aus ganz dünnem Platinblech geformten Schale im Verbrennungsraume angebracht und später durch einen Inductionsfunken angezündet. Um die Entzündung mit dem geringsten Aufwand von Wärme zu erreichen, war in der Mitte der Platinschale ein dünner Platindraht angelöthet, dessen oberes Ende durch den umliegenden Schwefel heraustrat und mit einer dünnen Schicht von Schwefel überzogen war; beim ersten Inductionsfunken, welcher diesen dünnen Draht trifft, wird derselbe glühend, wodurch die ihm umgebende dünne Schicht gleich angezündet wird und die Verbrennung zum übrigen Schwefel überleitet.

Der zur Verbrennung nöthige Sauerstoff wurde getrocknet und im regelmässigen Strom aus den von mir öfters beschriebenen Gasbehältern mit constanter Ausströmungsgeschwindigkeit zugeführt. Das sich bildende Schwefelsäureanhydrid verdichtete sich an den Wänden der Verbrennungskammer und der 1,8 Meter langen Platinröhre, wurde nach dem Versuche mit Wasser ausgespült und durch Titriren bestimmt. Die gebildete schweflige Säure wurde von einer concentrirten Chromsäurelösung absorbirt und dem Gewicht nach bestimmt. Das Gewicht der beiden Produkte in Grammen ist in der folgenden Tabelle bei jedem Versuche mitgetheilt.

Das Calorimeter enthielt 1600 Grm. Wasser; die verschiedenen Theile desselben entsprechen 50,7 Grm., und der Wasserwerth desselben wird demnach 1650,7 Grm. In der folgenden Tabelle habe ich die Beobachtungen zusammengestellt, und zwar bezeichnet:

t_1 und t_2 die Temperatur des Calorimeters beim Anfang und am Schlusse des Versuches;

r_1 die im Versuche entwickelte Wärmemenge;

n die Correction wegen des gebildeten Schwefelsäureanhydrids;

v die der normalen Verbrennung entsprechende Wärmemenge;

R und R_1 die Wärmeentwicklung berechnet für ein Atom Schwefel, je nachdem das direkte Gewicht des benutzten Schwefels oder das aus den Verbrennungsprodukten berechnete als Grundlage benutzt wird.

		Rhombischer Schwefel			Monoklinischer Schwefel	
		No. 864	865	866	867	868
t_1		18,180°	16,760°	15,465°	15,830°	16,710°
t_2		21,835	20,450	18,985	19,275	20,255
Produkte	SO_2	5,295gr	5,349gr	5,082gr	4,920gr	—
	SO_3	0,102	0,121	0,133	0,129	0,078gr
Schwefel	berechnet	2,6885	2,7230	2,5940	2,5115	—
	abgewog.	2,7026	2,7146	2,5919	2,5172	2,5940
r_1		6033	6091	5810	5687	5852
n		41	49	53	52	31
v		5992	6042	5757	5635	5821
R		70950	71220	71080	71636	71810
R_1		71320	71000	71020	71800	—

Die Verbrennungswärme wurde sowohl für den rhombischen als für den monoklinischen Schwefel bestimmt. Ersterer war aus einer Lösung von Schwefelkohlenstoff auskrystallisirt und vom Lösungsmittel vollständig befreit, indem er etwa 6 Stunden lang auf eine Temperatur von ungefähr 95° in einem Luftstrome erwärmt wurde. Das Produkt bestand aus schönen durchscheinenden rhombischen Octaedern, war durchaus rein und verbrannte ohne jeden Rückstand. Der monoklinische Schwefel wurde durch Schmelzen und rasches Abkühlen des rhombischen Schwefels erhalten, indem letzterer kurz vor dem Beginn der Versuche geschmolzen wurde, so dass eine Aenderung desselben nicht stattfinden konnte. Als Resultat der Versuche ergab sich für die Verbrennungswärme des Schwefels

$(S, O^2) = 71080^c$ Rhombischer Schwefel
$(S, O^2) = 71720$ Monoklinischer Schwefel.

Der monoklinische Schwefel zeigt demnach eine grössere Verbrennungswärme als der rhombische; die Differenz beträgt 640°; aber die wahre Wärmetönung bei der Aenderung des Zustandes des Schwefels lässt sich als Differenz

dieser beiden Werthe nicht mit hinlänglicher Genauigkeit finden, weil sie im Vergleich mit der Verbrennungswärme nur eine kleine Grösse ist. Die Versuche bestätigen aber die älteren Resultate, dass der Uebergang des monoklinischen zum rhombischen Schwefel von einer Wärmeentbindung begleitet ist.

Favre und Silbermann fanden für die Verbrennungswärme des rhombischen Schwefels 71040[c], Herr Berthelot dagegen nur 69100[c].

---

2. Absorptionswärme des Anhydrids der schwefligen Säure.

Die Lösungswärme der gasförmigen schwefligen Säure wurde in der Weise bestimmt, dass trockne schweflige Säure in das Wasser des Calorimeters geleitet und die Wärmeentwicklung gemessen wurde. Die Versuche wurden ganz in derselben Weise angestellt wie die Versuche No. 714 ff. zur Bestimmung der Lösungswärme des Chlorwasserstoffs.

Das Absorptionsgefäss war eine Glaskugel von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt. Die Quantität der absorbirten Säure wurde in der Art bestimmt, dass erst die schweflige Säure durch Bromwasser zu Schwefelsäure oxydirt, und dann die Flüssigkeit mit Natronlösung titrirt wurde; je zwei Aequivalenten Natron entspricht dann ein Aequivalent schwefliger Säure. Die Titrirung wurde, wie alle meine Titrirungen, nicht nach Volumen, sondern nach Gewicht der Flüssigkeiten durchgeführt.

In der folgenden Tabelle bezeichnen T, t_a, t_b und R dieselben Grössen wie vorher; ferner:

s das Gewicht der zur Titrirung verwandten Säure,
n das Gewicht der Natronlösung, welches die Säure sättigt, nachdem sie durch Bromwasser oxydirt worden ist,
N das Aequivalent der Natronlösung (990 Grm.),
a das Gewicht des Wassers des Calorimeters,
p den Wasserwerth des Calorimeters,
x das Gewicht der absorbirten schwefligen Säure.

Die letzte Grösse wird ganz so, wie an der citirten Stelle angegeben ist, durch folgende Formel berechnet:

$$x = \frac{n \,.\, a \,.\, SO^2}{2\,N \,.\, s - n \,.\, SO^2}.$$

R oder die Wärme pro Molecül der schwefligen Säure ergiebt sich dann aus folgender Formel:

$$R = \frac{(t_b - t_a)(a + p)}{a}\left(\frac{2\,N \,.\, s}{n} - SO^2\right).$$

Die Versuche haben zu folgenden Resultaten geführt:

(SO^2, Aq)

No.	869	870	871
T	19,4°	19,4°	19,5°
t_a	18,580	18,602	18,648
t_b	20,130	20,600	20,370
s	30,79gr	30,82gr	31,12gr
n	25,09	32,48	27,69
x	5,737	7,448	6,274
R	7676c	7624c	7796c

Jeder Versuch dauerte etwa 6 Minuten. Der Mittelwerth der Resultate ist:

$$(SO^2, Aq) = 7699^c,$$

welche Zahl die Absorptionswärme für jedes Molecül schwefliger Säure ausdrückt.

---

3. Lösungswärme der condensirten schwefligen Säure.

Ein Theil der bei der Absorption der gasförmigen schwefligen Säure entwickelten Wärmemenge hat natürlicherweise seinen Ursprung in der Condensation der schwefligen Säure, ein anderer stammt von der Reaction zwischen der condensirten Säure und

dem Wasser her. Ich habe versucht die letztere Grösse direkt zu bestimmen.

Dazu wurde trockne schweflige Säure in kleinen, gewogenen Glasröhren condensirt. Nach der Condensation wurden die Röhren vor dem Gebläse dünn ausgezogen und zugeschmolzen. Aus dem Gewichte der geschlossenen Röhren resultirt dasjenige der in denselben enthaltenen schwefligen Säure. Das Gefäss des Calorimeters wurde alsdann mit 800 Grm. destillirtem Wasser angefüllt. Das Rohr mit der condensirten Säure tauchte man mit der Spitze nach unten ins Wasser, und, nachdem die möglichen Temperaturdifferenzen sich ausgeglichen hatten, wurde die Spitze der Röhre durch einen schwachen Druck gegen den Boden des Calorimeters zerbrochen. Durch den Druck der condensirten Säure strömte alsdann diese ins Wasser und wurde von demselben aufgenommen. Das Detail der Versuche ist folgendes:

No.	872	873
Gewicht der Säure	13,30^{gr}	9,12^{gr}
t_a	18,710	18,870
t_b	19,080	19,145
R	1444^c	1564^c

Die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$R = 810\,(t_b - t_a) \, . \, \frac{64}{s},$$

wo s das Gewicht der condensirten Säure und R die Wärmetönung beim Lösen eines Molecüls condensirter schwefliger Säure in Wasser bezeichnet. Die Wärmetönung beim Lösen der schwefligen Säure in Wasser beträgt demnach für

gasförmige Säure 7700^c
condensirte Säure 1500.

Die Differenz dieser beiden Grössen giebt die latente Wärme der schwefligen Säure, d. h. diejenige Wärmemenge, welche bei der Condensation der gasförmigen Säure entwickelt wird; somit ist

die latente Wärme für $SO_2 = 6200^c$.

Favre und Silbermann hatten diesen Werth schon vorher direkt gemessen und 6050^c gefunden.

Die später folgenden Werthe werden stets für rhombischen Schwefel angegeben, und wir erhalten desshalb als Fundamentalwerthe:

$(S, O^2) = 71080^c$ Gasförmiges Produkt.
$(S, O^2, Aq) = 78780.$ Wässrige Lösung.

Der letzte Werth bezeichnet die Wärmetönung bei der Bildung der schwefligen Säure in wässriger Lösung.

II.

Schwefelsäure.

1. Oxydation von schwefliger Säure durch Chlor.

Die Wärmetönung bei der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure habe ich durch die Wärmeentwicklung bei der Oxydation der wässrigen schwefligen Säure mittelst gasförmigen Chlors bestimmt. Der innere Theil des Calorimeters besteht aus einem kolbenähnlichen Platingefäss von 1½ Liter Inhalt. Der die Oeffnung verschliessende Kork ist fünffach durchbohrt. Das mittlere Loch ist für die Stange der vertical auf und ab zu bewegenden Mischungsvorrichtung bestimmt; sowohl die Stange als die durch sie bewegte Platte sind aus Platin. Im Loch selbst ist ein Glasrohr eingekittet, welches etwa 3 Centimeter ober- und unterhalb des Korkes hervorragt, um die Berührung der Mischungsvorrichtung mit dem Kork zu verhindern. Die vier anderen Löcher sind symmetrisch um jenes angebracht. In dem einen ist ein ganz dünnes an beiden Enden zugeschmolzenes Glasrohr eingekittet; dasselbe geht fast bis an den Boden des Platingefässes und dient dazu, die Mischungsvorrichtung in einer bestimmten Stellung zu erhalten. Die Platte hat nämlich ein Loch, durch welches das Glasrohr hindurchgeht, so dass die Stange sich nicht

um ihre Axe drehen kann. Das dritte Loch des Korkes ist für das Thermometer bestimmt; das vierte enthält das Zuleitungsrohr für die Gase, und mündet fast am Boden des Behälters. Endlich enthält das fünfte Loch ein kurzes Glasrohr, durch welches die entweichenden Gase abgelassen werden können. Der Kork ist auf der unteren Fläche mit einer dünnen Platinplatte bedeckt, um gegen die Einwirkung der Gase geschützt zu sein. Der ganze Apparat befindet sich auf meinem öfters abgebildeten Arbeitstisch in der Mitte eines doppeltwandigen grossen Cylinders, den ich ebenfalls öfters beschrieben habe. Die Bewegung der Mischungsvorrichtung geschieht wie gewöhnlich durch eine elektro-magnetische Maschine.

Die für die Versuche verwendete Lösung von schwefliger Säure enthielt etwa 2 Promille Anhydrid; bei der Oxydation einer solchen Lösung steigt die Temperatur über 2 Grad, und braucht man somit keine stärkere Lösung zu verwenden. In jedem Versuche wurden 1200 Grm. der Lösung benutzt und theilweise oder vollständig mit Chlor oxydirt. Als Chlorgasbehälter benutzte ich den Seite 9 beschriebenen Apparat zum Arbeiten mit trocknem Chlor.

Die Quantität der in Schwefelsäure umgewandelten schwefligen Säure wurde in der Art bestimmt, dass die durch den Process gebildete Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber gewogen wurde. In der folgenden Tabelle bezeichnet

T die Temperatur der Luft;

t_a die Temperatur des Calorimeters beim Anfang des Versuches;

t_b die Temperatur des Calorimeters beim Schluss des Versuches;

q das der gebildeten Chlorwasserstoffsäure entsprechende Gewicht Chlorsilber;

a den Wasserwerth der Lösung der schwefligen Säure; in diesen Versuchen 1198 Grm.;

p den calorimetrischen Werth des Platingefässes mit Zubehör; hier 16 Grm.;

R das Resultat auf 1 Molecül schwefliger Säure berechnet, wobei das Molecül Chlorsilber nach Stas gleich 143,39 Grm. gesetzt wird.

Die Berechnung geschieht dann nach der Formel:

$$R = \frac{143,39\,(t_b - t_a)\,(a + p)}{q}.$$

Die Versuche haben folgende Resultate gegeben:

No.	874	875	876
T	17,8°	18,2°	18,0°
t_a	17,350	17,095	16,855
t_b	18,575	19,110	18,970
q	5,738gr	9,507gr	10,050gr
R	74320c	73780c	73620c

Der Mittelwerth dieser Versuche ist:

$$(SO^2 Aq, Cl^2) = 73907^c.$$

Die Oxydationswärme der schwefligen Säure berechnet sich nun in folgender Weise:

$$(SO^2 Aq, Cl^2) = (SO^2 Aq, O) + 2\,(Cl, H, Aq) - (H^2, O).$$

Nach meinen Bestimmungen ist die Wärmetönung der beiden letzten Processe:

$$(Cl, H, Aq) = 39315^c$$
$$(H^2, O) = 68357,$$

und man findet dann

$$(SO^2 Aq, O) = 63634^c,$$

d. h. 1 Molecül in Wasser gelöster schwefliger Säure giebt durch Oxydation zu Schwefelsäure eine Wärmeentwicklung von 63634c.

2. Bildungswärme der Schwefelsäure und des Anhydrids derselben.

Nachdem wir sowohl die Bildungswärme der schwefligen Säure wie die Wärmetönung bei der Oxydation derselben zu Schwefelsäure bestimmt haben, folgt die Bildungswärme der Schwefelsäure aus der Formel:

$$(S, O^2, Aq) + (SO^2 Aq, O) = (S, O^3, Aq).$$

Mit Benutzung der gefundenen Werthe wird

$$(S, O^3, Aq) = 78780^c + 63630^c = 142410^c.$$

Die Zahl 142410 drückt demnach diejenige Wärmemenge aus, welche bei der Bildung einer stark verdünnten Lösung von Schwefelsäure entstehen würde. Um diejenige Wärmetönung, die der Bildung des Anhydrids entspricht, kennen zu lernen, muss die Wärmetönung beim Lösen des Anhydrids im Wasser bekannt sein. Diese ist nach meinen weiter unten folgenden Versuchen über das Verhalten der Schwefelsäure Wasser gegenüber für das flüssige Anhydrid bei gewöhnlicher Lufttemperatur

$$(SO^3, Aq) = 39170^c.$$

Wird nun dieser Werth von dem oben gefundenen abgezogen, so folgt die Wärmetönung bei der Bildung des flüssigen (geschmolzenen) Anhydrids oder Trioxyds; denn es ist

$$(S, O^3) + (SO^3, Aq) = (S, O^3, Aq)$$

und demnach wird

$$(S, O^3) = 103240^c \quad \ldots \quad \text{Produkt flüssig.}$$

Aus den genannten Versuchen folgt ferner, dass die Säure SO_4H_2 beim Lösen in einer grossen Wassermenge eine Wärmemenge

$$(SO^4H^2, Aq) = 17850^c$$

entwickelt, und da

$$(S, O^3, H^2O) + (SO^4H^2, Aq) = (S, O^3, Aq),$$

so wird die Wärmetönung bei der Bildung der Verbindung SO_4H_2:

$$(S, O^3, H^2O) = 124560^c.$$

Wird zu diesem Werthe die Bildungswärme des Wassers hinzuaddirt, so erhält man

$$(S, O^4, H^2) = 192920^c$$

für die **Bildung des normalen Schwefelsäurehydrats aus den Elementen.** In ähnlicher Weise kann die Wärmetönung für verschiedene andere Processe, in welchen Schwefelsäure gebildet wird, berechnet werden. Die wichtigsten Werthe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(SO^2, O)	32160^c	Das Produkt ist flüssiges SO_3.
(S, O^3)	103240	
(SO^3, H^2O)	21320	Das Produkt ist SO_4H_2 im flüssigen Zustande.
(S, O^3, H^2O)	124560	
(S, O^4, H^2)	192920	
(SO^2, O, H^2O)	53480	
(SO^2, O^2, H^2)	121840	
(SO^3, Aq)	39170	Lösungswärme des Anhydrids und der Säure.
(SO^4H^2, Aq)	17850	
(S, O^3, Aq)	142410	Das Produkt ist eine wässrige Lösung von Schwefelsäure.
(S, O^4, H^2, Aq)	210770	
(SO^2, O, Aq)	71330	
(SO^2Aq, O)	63630	

Der erste Werth der Tabelle bezeichnet die **Wärmetönung bei der Oxydation von gasförmiger schwefliger Säure zu flüssigem Schwefelsäureanhydrid;** man sieht, dass die Wärmeentwicklung recht beträchtlich ist, nämlich 32160^c, und die direkte Vereinigung von Schwefligsäureanhydrid mit Sauerstoff findet bekanntlich auch statt, wenn die beiden Körper bei etwas erhöhter Temperatur auf Platinschwamm oder andere poröse Körper wirken.

Das dritte Atom Sauerstoff giebt aber doch eine geringere Wärmemenge als die beiden ersten; denn die Bildungswärme der schwefligen Säure ist 71080^c oder $2 . 35540^c$. Die

geringere Wärmetönung bei der Aufnahme des dritten Sauerstoffatoms stimmt gut mit dem chemischen Charakter desselben überein, denn dasselbe ist bekanntlich nur lose gebunden und trennt sich leicht vom Radical ab.

Der dritte Werth der Tabelle giebt die Wärmetönung bei der Verbindung von 1 Molecül Schwefelsäureanhydrid mit 1 Molecül Wasser; da sowohl die beiden Bestandtheile als das gebildete Produkt, SO_4H_2, flüssige Körper sind, so drückt die Zahl 21320^c die wahre Reactionswärme aus. Dieselbe ist sehr gross, etwa gleich der Bildungswärme eines Molecüls Chlorwasserstoff.

Das Hydrat, SO_4H_2, giebt bekanntlich mit Wasser zusammengebracht eine starke Wärmeentwicklung; nach der Tabelle beträgt dieselbe für eine grosse Wassermenge 17850^c. Wird dieser Werth zu dem eben besprochenen addirt, so folgt diejenige Wärmetönung, welche das Anhydrid, SO_3, bei der Mischung mit einer grossen Wassermenge entwickelt; der Werth ist 39170^c und erklärt die äusserst energische Reaction beim Lösen des Anhydrids in Wasser.

III.

Unterschweflige Säure.

Unterchlorige Säure oxydirt unterschweflige Säure zu Schwefelsäure; die Oxydation geht selbst in sehr verdünnten Lösungen schnell und vollständig vor sich und eignet sich deshalb besonders zu einer calorimetrischen Untersuchung. Die benutzten Lösungen hatten die Zusammensetzung

$$A \ldots Na_2S_2O_3Aq = 28958 \text{ Grm.}$$
$$B \ldots ClOHAq = 12740$$

und wurde von ersterer 333 Grm., von letzterer 637 Grm. für jeden Versuch verwendet. Da die Bildung von Schwefelsäure 4 Atome Sauerstoff erfordert, so ist in den Versuchen ein kleiner

Ueberschuss des Oxydationsmittels zugegen. Die Versuche wurden mit dem Mischungscalorimeter durchgeführt; die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = \frac{28958}{333}\,[331\,(t_c - t_a) + (634 + 8)\,(t_c - t_b) - 7{,}5].$$

Die Reaction ist von einer so beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet, dass die Temperatur dieser sehr verdünnten Lösungen um etwa 3° erhöht wird.

$(Na^2S^2O^3Aq, 4\,ClOHAq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	R
877	18,2°	18,915°	17,470°	20,930°	2880^c	250450
878	18,2	18,912	17,550	21,010	2907	252798

Bei der Reaction bilden sich 2 Molecüle Schwefelsäure und 4 Molecüle Chlorwasserstoffsäure, während nur 2 Molecüle Natronhydrat zugegen sind; die gebildeten Säuren können deshalb nur theilweise neutralisirt werden und müssen die Basis unter sich theilen. Nun ist nach meinen Untersuchungen über die partielle Zersetzung

$2\,(NaOHAq, SO^4H^2Aq) = 29508^c$ (vergl Bd. I, S. 297)
$2\,(NaHSO^4Aq, Cl^2H^2Aq) = -\ 1784$ (vergl. Bd. I, S. 121 ff.)

und folglich die Wärmetönung bei der gleichzeitigen Reaction von 2 Molecülen Schwefelsäure und 4 Molecülen Chlorwasserstoffsäure auf 2 Molecüle Natronhydrat in wässriger Lösung

$$2\,(NaOHAq, SO^4H^2Aq, Cl^2H^2Aq) = 27724^c.$$

Die durch den Versuch gefundene Oxydationswärme, R, ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$R = \begin{cases} (S^2O^3H^2Aq, O^4) \\ +2\,(NaOHAq, SO^4H^2Aq, Cl^2H^2Aq) - (2\,NaOHAq, S^2O^3H^2Aq) \\ +\ 4\,(Cl, H, Aq) - 4\,(Cl, O, H, Aq) \end{cases}$$

Von den Gliedern der rechten Seite der Gleichung hat die letzte Differenz den Werth:

$$4\,(Cl, H, Aq) - 4\,(Cl, O, H, Aq) = 4 \,.\, 9381^c$$

(vergl. Seite 137). Dagegen ist noch die Neutralisationswärme der unterschwefligen Säure zu suchen, bevor die Oxydationswärme der unterschwefligen Säure berechnet werden kann; dieselbe lässt sich aber wegen der Zersetzbarkeit der Säure im freien Zustande nicht direkt messen, und habe ich deshalb die Zersetzung des Natronsalzes durch Chlorwasserstoffsäure untersucht; die beobachtete Wärmetönung wird nicht von der Spaltung der Säure beeinflusst, da diese erst später, nachdem die Temperaturänderung schon abgelesen ist, eintritt.

In jedem Versuche wurde $\frac{1}{8}$ ($HCl + 200\,H_2O$) und $\frac{1}{16}$ ($Na_2S_2O_3 + 400\,H_2O$) im Mischungscalorimeter zusammengebracht. In der allgemeinen Formel zur Berechnung der Wärmetönung ist $a = b = 450$ Grm., $p = 8$ Grm., und $q = -10^c$ zu setzen.

($Na^2S^2O^3Aq$, $2\,ClHAq$)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r
879	19,0°	18,320°	18,438°	18,255°	— 123^c
880	19,0	19,140	19,045	18,950	— 149

Auf 1 Molecül $Na_2S_2O_3$ berechnet wird die Wärmetönung

$$R = -2176^c.$$

Die Neutralisationswärme der unterschwefligen Säure ist also grösser als diejenige der Chlorwasserstoffsäure, für welche sie 27480^c beträgt. Wäre die Zersetzung eine vollständige, was bei der grossen Avidität der Chlorwasserstoffsäure angenähert der Fall sein wird, so würde die gesuchte Neutralisationswärme 29656^c sein, also nicht sehr verschieden von derjenigen der schwefligen Säure, 28970^c. Da jedoch eine genaue Messung der ersteren nicht erreicht werden kann, so wollen wir sie derjenigen der schwefligen Säure gleich setzen; alsdann wird die erste Differenz der Glieder der rechten Seite der obigen Reactionsformel

$$27724 - 28970^c = -1246^c,$$

und folglich die Oxydationswärme der unterschwefligen Säure selbst

$$(S^2O^3H^2Aq, O^4) = 215346^c,$$

wenn wir für *R* den Mittelwerth 251624^c der Versuche No. 877 und 878 setzen. Nun ist aber

$$(H^2, O) + (S^2, O^3, H^2, Aq) + (S^2O^3H^2Aq, O^4) = 2(S, O^4, H^2, Aq),$$

und da der letzte Werth 2.210770^c beträgt (vergl. Seite 255), so wird die Bildungswärme der unterschwefligen Säure in wässriger Lösung in runden Zahlen

$$(S^2, O^3, H^2, Aq) = 137830^c$$
$$(S^2, O^2, Aq) \quad = \quad 69470,$$

je nachdem man die Bildung des Hydrats oder des Anhydrids in wässriger Lösung auszudrücken wünscht.

Für die Bildung der fraglichen Säure aus schwefliger Säure, Schwefel und Wasser nach den Formeln

$$(S^2, O^2, Aq) = (S, O^2, Aq) + (SO^2Aq, S)$$
$$(S^2, O^2, Aq) = (S, O^2) \quad + (SO^2, S, Aq)$$

würde die Wärmetönung nach den schon bekannten Grössen

$$(SO^2Aq, S) \quad = \quad -9310^c$$
$$(SO^2, S, Aq) = \quad -1610$$

sein. Eine Zersetzung der wässrigen Lösung von unterschwefliger Säure in wässrige schweflige Säure und Schwefel würde demnach mit einer Wärmeentwicklung von 9310^c verbunden sein; bekanntlich treten aber stets secundäre Processe auf.

IV.

Dithionsäure.

Die Dithionsäure lässt sich nur schwer in verdünnten Lösungen oxydiren, so dass ich die Bildungswärme dieser Säure auf trocknem Wege habe beistmmen müssen; die Untersuchung

wurde vor etwa 30 Jahren ausgeführt. Dabei wurde dithionsaures Kali in der Wärme zersetzt und die Wärmetönung bestimmt. Zur Erwärmung diente die Verbrennung eines bestimmten Quantums Wasserstoff. Die Differenz zwischen der Wärmetönung, welche der Wasserstoff für sich allein hervorbringt, und derjenigen, welche resultirt, wenn seine Wärme die Zersetzung des dithionsauren Kalis bewirken muss, ist die Wärmetönung bei der Zersetzung des genannten Salzes. In der Tabelle ist m das Gewicht des angewandten Salzes, n sein Gewicht nach der Zersetzung im Calorimeter, m' das Gewicht des vollständig zersetzten Salzes. Die Wassermenge des Calorimeters war 1700 Grm.

(K^2SO^4, SO^2)

No.	881	882	883	884
T	20,4°	20,4°	20,4°	20,4°
t_1	18,675	18,600	18,762	18,500
t_2	21,000	20,915	21,085	20,815
$t_2 - t_1$	2,325	2,315	2,323	2,315
m	4,271^{gr}	4,205^{gr}	—	—
n	3,161	3,154	—	—
m'	4,162	3,941	—	—

Die Summe der Temperaturerhöhungen in den beiden ersten Versuchen, in welchen dithionsaures Kali zersetzt wurde, beträgt 4,640°; die Summe für die beiden letzten Versuche mit Wasserstoff allein 4,638°. Die Zersetzung des dithionsauren Kalis in schwefelsaures Kali und schweflige Säure findet demnach ohne Wärmetönung statt, oder es ist

$$(K^2SO^4, SO^2) = 0.$$

Das Gewicht des zersetzten dithionsauren Kalis betrug in den beiden Versuchen 8,103 Grm.

Die Bildungswärme der Dithionsäure kann nun in folgender Weise berechnet werden. Aus dem oben gefundenen Resultate geht hervor, dass

$$(K^2, O^2, SO^2) = (K^2, O^2, 2SO^2),$$

das heisst, die Wärmeentwicklung, welche bei der Bildung von trocknem schwefelsauren Kali aus Kalium, Sauerstoff und schwefliger Säure resultirt, ist gleich derjenigen, welche die Bildung von trocknem dithionsauren Kali aus denselben Bestandtheilen begleitet.

Die beiden Ausdrücke können nun folgendermassen zergliedert werden;

$$(K^2, O^2, SO^2) + (K^2SO^4, Aq) = (K^2, O, Aq) + (SO^2, O, Aq) + (K^2O\,Aq, SO^3Aq)$$
$$(K^2, O^2, 2SO^2) + (K^2S^2O^6, Aq) = (K^2, O, Aq) + (2SO^2, O, Aq) + (K^2O\,Aq, S^2O^5Aq).$$

Die linke Seite der Gleichungen enthält die Wärmeentwicklung, welche der Bildung einer wässrigen Lösung der Salze entspricht, wenn die Bestandtheile Kalium, Sauerstoff, schweflige Säure und Wasser sind; die rechte Seite der Gleichungen enthält dieselbe Wärmetönung; die Salze sind aber hier auf anderem Wege aus denselben Bestandtheilen erhalten. Links bildet sich erst das wasserfreie Salz und dieses wird dann in Wasser gelöst, rechts bildet sich erst die wässrige Lösung der Basis und der Säure, die sich dann gegenseitig neutralisiren.

Bei der Subtraction dieser Gleichungen verschwinden die ersten und dritten Glieder als gleich gross; die übrigen Glieder, mit Ausnahme von $(2SO^2, O, Aq)$, sind nach meinen Untersuchungen bekannt, nämlich:

$(K^2S^2O^6, Aq)$	$= -13010^c$	(vergl. Band III)
(K^2SO^4, Aq)	$= -6380$	
$(K^2O\,Aq, S^2O^5Aq)$	$= 27070$	(vergl. Band. I, Seite 295 u. 418)
$(K^2O\,Aq, SO^3Aq)$	$= 31290$	
(SO^2, O, Aq)	$= 71330$	(vergl. Seite 255)

und man findet dann für die Bildungswärme der Dithionsäure und des Kalisalzes folgende Werthe:

$$(2SO^2, O, Aq) = 68920^c$$
$$(2SO^2Aq, O) = 53520$$
$$(S^2, O^5, Aq) = 211080$$
$$(K^2, O^2, 2SO^2) = 273560;$$

die nächst letzte Grösse folgt aus der ersten durch Addition von

$2(S, O^2) = 142160^c$, und die zweite aus der ersten durch Subtraction von $2(SO^2, Aq) = 15400^c$. Da nun

$$(2SO^2Aq, O) = 53520^c$$
$$(SO^2Aq, O) = 63630$$

ist, so muss die Zersetzung der in Wasser gelösten Dithionsäure in Schwefelsäure und schweflige Säure mit einer Wärmeentwicklung von 10110^c vor sich gehen, und erklärt sich dadurch die ziemlich leichte und freiwillige Zersetzung dieser Säure.

Die Oxydation der Dithionsäure zu Schwefelsäure kann durch folgende Reactionsformel ausgedrückt werden:

$$(S^2O^5Aq, O) = 2(S, O^3, Aq) - (S^2, O^5, Aq),$$

und man findet nach den oben mitgetheilten Zahlen

$$(S^2O^5Aq, O) = 73740^c.$$

Wenn somit eine wässrige Lösung von schwefliger Säure oxydirt wird und sich Dithionsäure bildet, so ist die Wärmeentwicklung für jedes Atom Sauerstoff 53520^c; wenn sich aber die gebildete Dithionsäure weiter zu Schwefelsäure oxydirt, so wird die Wärmeentwicklung für das letzte Atom Sauerstoff um 20220^c grösser oder 73740^c. Wird indess die wässrige schweflige Säure direkt zu Schwefelsäure oxydirt, dann ist die Wärmeentwicklung des dritten Sauerstoffatoms 63630^c.

V.

Tetrathionsäure.

Zur Bestimmung der Bildungswärme der Tetrathionsäure habe ich eine wässrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron durch Jod zersetzt, das als sehr feines Pulver der Lösung zugesetzt wurde. Zu jedem Versuche wurde $\frac{1}{24}$ Molecül des Natronsalzes von der Concentration $Na_2S_2O_3 + 800H_2O$ benutzt. Es

ist demnach $b = 600$ Grm.; p ist wie gewöhnlich 8 Grm., und da 2 Molecüle des Natronsalzes einem Molecül Jod entsprechen, so wird die Formel für die Berechnung

$$(2\,Na^2 S^2 O^3 Aq\,,J^2) = (b+p)\,(t_c - t_b)\,.\,2\,.\,24.$$

Ein kleiner Ueberschuss von Jod wurde verwendet, so dass die resultirende Lösung als Zeichen der vollständigen Zersetzung durch Jod gefärbt wurde. Das Detail der Versuche ist folgendes:

$(2\,Na^2 S^2 O^3 Aq\,,J^2)$

No.	885	886
$b+p$	608^{gr}	608^{gr}
T	$19{,}0^0$	$19{,}0^0$
t_b	18,840	18,700
t_c	19,120	18,965
$t_c - t_b$	0,280	0,265

und das Resultat wird demnach

$$(2\,Na^2 S^2 O^3 Aq\,,J^2) = 7954^c.$$

Die chemische Reaction ist bekanntlich folgende:

$$2\,Na_2 S_2 O_3 + J_2 = 2\,Na\,J + Na_2 S_4 O_6,$$

und die entsprechende Wärmetönung lässt sich für die Berechnung der Grösse $(2\,S^2 O^2 Aq\,,O)$ am zweckmässigsten in folgender Weise zergliedern:

$$(2\,Na^2 S^2 O^3 Aq\,,J^2) = \begin{cases} (J^2\,,H^2\,,Aq) + (Na^2 O\,Aq\,,H^2 J^2 Aq) \\ + (2\,S^2 O^2 Aq\,,O) - (H^2\,,O) \\ + (Na^2 O Aq, S^4 O^5 Aq) - 2\,(Na^2 O Aq, S^2 O^2 Aq). \end{cases}$$

Setzen wir nun in diese Formel die für die schon untersuchten Reactionen gefundenen Werthe:

$(H^2\,,J^2\,,Aq) = 26342^c$ $(Na^2 O\,Aq\,,H^2 J^2 Aq) = 27350^c$
$(H^2\,,O) = 68357$ $(Na^2 O\,Aq\,,S^2 O^2 Aq) = 28970$

und setzen wir die Neutralisationswärme der Tetrathionsäure gleich derjenigen der Dithionsäure, 27070^c, so folgt

$$(2\,S^2 O^2 Aq\,,O) = 53489^c,$$

d. h. wenn unterschweflige Säure durch Sauerstoff zu Tetrathionsäure oxydirt wird, so ist die Wärmeentwicklung für jedes Atom Sauerstoff 53489°.

Diese Zahl fällt ganz mit derjenigen zusammen, welche wir oben für die Ueberführung der schwefligen Säure in Dithionsäure gefunden haben, es ist in der That

$$(2\,SO^2Aq, O) = 53520^c$$
$$(2\,S^2O^2Aq, O) = 53489,$$

und es beweist dies, dass die Dithionsäure zur schwefligen Säure genau in demselben Verhältnisse wie die Tetrathionsäure zur unterschwefligen Säure steht.

Mit Hülfe der oben bestimmten Bildungswärme der unterschwefligen und der schwefligen Säure wird nach folgenden Gleichungen:

$$(S^4, O^5, Aq) = 2\,(S^2, O^2, Aq) + (2\,S^2O^2Aq, O)$$
$$(S^4, O^5, Aq) = 2\,(S, O^2) \quad + (2\,SO^2, O, S^2, Aq)$$

die Grösse der Bildungswärme der Tetrathionsäure und des Kalisalzes gefunden; nämlich

$$(S^4, O^5, Aq) = 192430^c$$
$$(2\,SO^2, O, S^2, Aq) = 50270$$
$$(2\,SO^2Aq, O, S^2) = 34870$$
$$(2\,S^2O^2Aq, O) = 53490$$
$$(K^2, O^2, S^2, 2\,SO^2) = 255050.$$

VI.

Trithionsäure und Pentathionsäure.

Die Bildungswärme der Trithionsäure und der Pentathionsäure — wenn die letztere Säure wirklich existirt — kann auch ohne direkte Versuche angenähert bestimmt werden, indem man die Bildungswärme der Dithionsäure mit derjenigen der Tetrathion-

säure, und die der schwefligen Säure mit derjenigen der unterschwefligen vergleicht; man findet nämlich:

$$(S^2, O^5, Aq) - (S^4, O^5, Aq) = 211080^c - 192430^c = 18650^c$$
$$(S\ , O^2, Aq) - (S^2, O^2, Aq) = 78780 - 69470 = 9310.$$

Die beiden ersten Säuren unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung durch 2 Atome Schwefel, die beiden letzten durch 1 Atom Schwefel; nun ist im ersten Falle der Unterschied zwischen der Bildungswärme der beiden Säuren doppelt so gross wie derjenige zwischen den beiden letzten, und man darf somit annehmen, dass die Bildungswärme der Thionsäuren für jedes hinzukommende Schwefelatom um etwa 9320^c geringer wird. Unter dieser Voraussetzung wird demnach die Bildungswärme der Trithionsäure und der Pentathionsäure

$$(S^3, O^5, Aq) = 201760^c$$
$$(S^5, O^5, Aq) = 183110,$$

und diese berechneten Werthe werden wahrscheinlich sich der wahren Bildungswärme sehr nähern; eine direkte Messung derselben habe ich, aus Mangel an einem zweckmässigen chemischen Process als Grundlage für die Untersuchung, nicht versucht.

VII.

Theoretische Betrachtungen über die Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Das Schwefligsäure-Anhydrid oder Schwefeldioxyd bildet die Grundlage für die Bildung sämmtlicher Säuren des Schwefels; es ist das Verbrennungsprodukt des Schwefels, und in demselben ist der Sauerstoff stärker als in irgend einer der übrigen Schwefelverbindungen gebunden. Die Verbrennungswärme des Schwefels beträgt

$$(S, O^2) = 71080^c$$

oder für jedes Atom Sauerstoff 35540°. Das Schwefeldioxyd verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd unter starker Wärmeentwicklung; denn wir fanden für die Bildung von flüssigem Trioxyd

$$(SO^2, O) = 32160^c.$$

Die Oxydation vollzieht sich bekanntlich sehr leicht unter Mitwirkung poröser Körper wie Platinschwamm und bei wenig erhöhter Temperatur. Ein Theil der Wärmemenge ist eine Folge der Verdichtung der beiden gasförmigen Bestandtheile zu einem flüssigen Produkte; aber selbst ohne Abzug dieses Theiles der Wärmeentwicklung ist dieselbe doch geringer als die die Aufnahme der beiden Sauerstoffatome des Schwefeldioxyds begleitende, obgleich hier die Aenderung des physikalischen Zustandes die totale Wärmeentwicklung noch herabdrückt.

Nachdem wir die Wärmemenge bestimmt haben, welche bei der Condensation des Schwefeldioxyds sich entwickelt, 6200° für 1 Molecül SO_2, so können wir auch die Bildungswärme der beiden Oxyde des Schwefels für denselben Zustand mit einander vergleichen; man findet dann

$$\left.\begin{array}{llll} \text{für condensirtes} & SO_2 \ldots & [S, O^2] = & 77280^c \\ \text{„ flüssiges} & SO_3 \ldots & (S, O^3) = & 103240 \end{array}\right\} \text{Differenz } 25960^c.$$

In diesem Falle sieht man deutlich, dass die Zuführung des dritten Atoms Sauerstoff eine beträchtlich geringere Wärmemenge (25960°) als jedes der beiden ersten Sauerstoffatome (38640°) giebt. Aber gleichzeitig stellt sich eine einfache Relation zwischen der Bildungswärme der beiden Oxyde heraus, denn es ist

$$\begin{array}{lll} [S, O^2] = & 77280^c = 3 \cdot 25760^c & \ldots \text{flüssiges Oxyd,} \\ (S, O^3) = & 103240 = 4 \cdot 25810 & \ldots \text{flüssiges Trioxyd,} \end{array}$$

die Wärmemengen verhalten sich wie 3 : 4, d. h. wie die Anzahl der Atome in den Molecülen der beiden Oxyde.

Dem Wasser gegenüber verhalten die beiden Oxyde sich bekanntlich in ganz verschiedener Weise, das Dioxyd löst sich einfach in Wasser, wogegen das Trioxyd ein Hydrat bildet; die entwickelten Wärmemengen sind:

$$\begin{array}{lll} \text{gasförmiges } SO_2 & (SO^2, Aq) = & 7700^c \\ \text{condensirtes } SO_2 & [SO^2, Aq] = & 1500 \\ \text{flüssiges } SO_3 & (SO^3, Aq) = & 39170, \end{array}$$

so dass das Trioxyd eine um 37670c grössere Wärmeentwicklung als das condensirte Dioxyd aufweist, wenn es von Wasser gelöst wird. Der grösste Theil dieser Wärmemenge tritt bei der Aufnahme des ersten Molecüls Wasser oder der Bildung der Verbindung SO_4H_2 auf, denn es ist

$$(SO^3, H^2O) = 21320^c$$
$$(SO^4H^2, Aq) = 17850.$$

Für die Bildung der schwefligen Säure und der Schwefelsäure in wässriger Lösung hat man folgende Wärmeentwicklungen:

$$(S, O^2, Aq) = 78780^c$$
$$(S, O^3, Aq) = 142410$$
$$(SO^2Aq, O) = 63630,$$

und eine Vergleichung dieser Zahlen zeigt, dass die wässrige Lösung der schwefligen Säure ein weit stärkeres Bestreben zur Oxydation darbietet als das Anhydrid; die Aufnahme des einen Atoms Sauerstoff ist im ersten Falle von einer Wärmeentwicklung von 63630c, im letzten Falle von nur 32160 oder 25960c begleitet, je nachdem das Anhydrid SO_2 als Gas oder Flüssigkeit reagirt. Deshalb wirkt auch die schweflige Säure weit kräftiger reducirend in wässriger Lösung als im wasserfreien Zustande.

Die Wärmetönung bei der Bildung der Schwefelsäure, SO_4H_2, aus den Elementen ist

$$(S, O^4, H^2) = 192920^c.$$

Dieser Werth steht in einem einfachen Verhältnisse zur Wärmetönung bei der Bildung des Oxyds und des Trioxyds des Schwefels, wenn alle drei Körper als flüssige Körper verglichen werden; nach dem Mitgetheilten wird dann:

$$[S, O^2] = 77280^c = 6 \, . \, 12880^c$$
$$(S, O^3) = 103240 = 8 \, . \, 12905$$
$$(S, O^4, H^2) = 192920 = 15 \, . \, 12861,$$

und hier scheint ein wirkliches Multiplen-Verhältniss stattzufinden.

Während eine wässrige Lösung von schwefliger Säure durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff in Schwefelsäure unter einer Wärmeentwicklung von 63630c übergeht, würde die Bildung

von unterschwefliger Säure durch Aufnahme eines Atoms Schwefel von einer Wärmeabsorption von 9310° begleitet sein; dadurch erklärt sich das Zerfallen der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure, sobald sie aus ihren Salzen abgeschieden wird.

Die Bildung der Dithionsäure aus schwefliger Säure entspricht durchaus derjenigen von Tetrathionsäure aus unterschwefliger Säure. 2 Molecüle der ursprünglichen Säuren werden durch 1 Atom Sauerstoff in 1 Molecül der zu bildenden Säure übergeführt; die Wärmetönung dieser Oxydation ist in beiden Fällen genau dieselbe; wir fanden:

$$(2\,SO^2 Aq, O) = 53520^c$$
$$(2\,S^2 O^2 Aq, O) = 53490.$$

Bekanntlich wird die Oxydation in verschiedener Weise durchgeführt, für die Bildung der Dithionsäure durch Einwirkung von Manganhyperoxyd auf wässrige schweflige Säure, für diejenige der Tetrathionsäure durch Einwirkung von Jod auf das Natronsalz der unterschwefligen Säure. Im ersten Falle stammt der Sauerstoff vom Manganhyperoxyd; zur Zersetzung desselben ist eine gewisse Wärmemenge erforderlich, aber die gebildete Dithionsäure verbindet sich alsdann mit dem Manganoxydul, wodurch die Neutralisationswärme entwickelt wird; diese beiden Werthe sind nun fast gleich gross, heben sich demnach gegenseitig beinahe auf, und die Reactionswärme des ganzen Processes wird um etwa 1000° grösser als die Wärmetönung der direkten Oxydation, 53520°. Bei der Darstellung von tetrathionsaurem Natron wird aber die Wärmetönung bei weitem nicht so beträchtlich, denn der Sauerstoff stammt hier vom Wasser, dessen Zersetzung einen bedeutenden Kraftaufwand erfordert, der nicht durch die Bildungswärme der Jodwasserstoffsäure und der anderen Processe compensirt wird, und die Wärmetönung, welche für die direkte Oxydation 53490° betragen würde, sinkt dadurch auf 7950° herab, wie es die direkte Messung (Versuch No. 885—886) gezeigt hat.

G. Sauerstoffverbindungen des Selens und Tellurs.

I.

Selenige Säure.

1. Bildungswärme der selenigen Säure.

Wenn eine wässrige Chlorwasserstoff enthaltende Lösung von leniger Säure mit einer Lösung von Natriumsulfhydrat gemischt ird, so findet eine gegenseitige Zersetzung statt, wobei Schwefel nd Selen abgeschieden werden und die Lösung dann nur noch hlornatrium enthält. Die Körper reagiren auf einander nach er folgenden Formel:

$$Se O_2 Aq + 2 H Cl Aq + 2 Na S H Aq = 2 Na Cl Aq + 2 H_2 O + Se + S_2.$$

Die Reaction wurde im Mischungscalorimeter vollzogen, und hatten die Lösungen folgende Zusammensetzung:

$$A \,.\,.\, Na S H + 616,7\, H_2 O$$
$$B \,.\,.\, Se O_2 + 2 H Cl + 1500\, H_2 O.$$

Von der ersten Lösung wurde in jedem Versuche $\frac{1}{30}$, von der etzten $\frac{1}{60}$ des der Formel entsprechenden Gewichtes benutzt; die eagirenden Bestandtheile waren alsdann in dem Verhältniss zu-

In den folgenden Versuchen wurde etwa 25 Grm. reiner seleniger Säure in Wasser gelöst; das Gewicht ist in der Tabelle mit p bezeichnet, dasjenige des Wassers war 300 Grm.; die Lösungswärme für 1 Molecül oder 111.4 Grm. selenige Säure ist dann

$$R = 300\,(t_a - t_b)\,\frac{111.4}{p}.$$

(SeO^2, Aq)

No.	p	T	t_a	t_b	R
389	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	—950°
390	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	—886

Die selenige Säure löst sich demnach mit Wärmeabsorption in Wasser; es ist

$$(SeO^2, Aq) = -918.$$

Eine ähnliche Erscheinung zeigen die Jodsäure, die Ueberjodsäure und mehrere organische Säuren, wie Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure u. s. w.; aber diese Säuren sind nicht Anhydride wie die selenige Säure. Man darf wohl aus der negativen Lösungswärme der letzteren schliessen, dass selenige Säure ebenso wenig wie schweflige Säure und Kohlensäure als Hydrat in der wässrigen Lösung sich vorfindet.

Wenn die Lösungswärme von der Bildungswärme für die selenige Säure in wässriger Lösung abgezogen wird, so bleibt für die **Bildungswärme des krystallisirten Selenigsäure-Anhydrids**:

$$(Se, O^2) = 57079^c.$$

II.

Selensäure.

---

1. Bildungswärme der Selensäure.

Eine wässrige Lösung von seleniger Säure wurde durch eine Lösung von unterchloriger Säure zu Selensäure oxydirt und die Wärmetönung gemessen. Die Versuche wurden mit dem Mischungscalorimeter durchgeführt; die Zusammensetzung der Lösungen war

$$A \ldots SeO_2 + 533,3\ H_2O$$
$$B \ldots ClOH + 700\ H_2O;$$

von ersterer kam für jeden Versuch $\frac{1}{32}$ Mol. oder 303,5 Grm. zur Verwendung, von letzterer dagegen 452 Grm.; die Wassermenge wird demnach

$$a = 300 \text{ Grm. und } b = 450 \text{ Grm.},$$

und die Reactionswärme folgt aus der Formel

$$R = 32\left[(t_c - t_a)\,a + (t_c - t_b)\,(b + 8) - 6,7\right].$$

$(SeO^2Aq, ClOHAq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	R
891	18,6°	18,580°	16,835°	18,765°	932,8°	29850c
892	18,6	18,665	17,312	19,090	934,8	29914

Der Mittelwerth, 29882c, setzt sich aus den folgenden Gliedern zusammen:

$$(SeO^2Aq, O) + (H, Cl, Aq) - (H, O, Cl, Aq) = R$$
$$(SeO^2Aq, O) + 39315^c - 29934^c = 29882^c,$$

und folglich wird

$$(SeO^2Aq, O) = 20501^c;$$

In den folgenden Versuchen wurde etwa 25 Grm. reiner seleniger Säure in Wasser gelöst; das Gewicht ist in der Tabelle mit s bezeichnet, dasjenige des Wassers war 800 Grm.; die Lösungswärme für 1 Molecül oder 111,4 Grm. selenige Säure ist dann

$$R = 808\,(t_b - t_a)\,\frac{111{,}4}{s}.$$

$(Se\,O^2, Aq)$

No.	s	T	t_a	t_b	R
889	11,84gr	17,7°	17,770°	17,645°	— 950c
890	14,70	17,7	17,645	17,500	— 886

Die selenige Säure löst sich demnach mit Wärmeabsorption in Wasser; es ist

$$(Se\,O^2, Aq) = -918^c.$$

Eine ähnliche Erscheinung bietet die Jodsäure, die Ueberjodsäure und mehrere organische Säuren, wie Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Aconitsäure u. s. w.; aber diese Säuren sind nicht Anhydride wie die selenige Säure. Man darf wohl aus der negativen Lösungswärme der letzteren schliessen, dass selenige Säure ebenso wenig wie schweflige Säure und Kohlensäure als Hydrat in der wässrigen Lösung sich vorfindet.

Wenn die Lösungswärme von der Bildungswärme für die selenige Säure in wässriger Lösung abgezogen wird, so bleibt für die Bildungswärme des krystallisirten Selenigsäure-Anhydrids:

$$(Se, O^2) = 57079^c.$$

II.

Selensäure.

1. Bildungswärme der Selensäure.

Eine wässrige Lösung von seleniger Säure wurde durch eine Lösung von unterchloriger Säure zu Selensäure oxydirt und die Wärmetönung gemessen. Die Versuche wurden mit dem Mischungscalorimeter durchgeführt; die Zusammensetzung der Lösungen war

$$A \ldots SeO_2 + 533{,}3\ H_2O$$
$$B \ldots ClOH + 700\ H_2O;$$

von ersterer kam für jeden Versuch $\frac{1}{32}$ Mol. oder 303,5 Grm. zur Verwendung, von letzterer dagegen 452 Grm.; die Wassermenge wird demnach

$$a = 300 \text{ Grm. und } b = 450 \text{ Grm.},$$

und die Reactionswärme folgt aus der Formel

$$R = 32\,[(t_c - t_a)\,a + (t_c - t_b)\,(b + 8) - 6{,}7].$$

(Se O² Aq, Cl O H Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	R
891	18,6°	18,580°	16,835°	18,765°	932,8°	29850°
892	18,6	18,665	17,312	19,090	934,8	29914

Der Mittelwerth, 29882°, setzt sich aus den folgenden Gliedern zusammen:

$$(SeO^2Aq, O) + (H, Cl, Aq) - (H, O, Cl, Aq) = R$$
$$(SeO^2Aq, O) + \quad 39315^c \quad - \quad 29934^c \quad = 29882^c,$$

und folglich wird

$$(SeO^2Aq, O) = 20501^c;$$

d. h. die Oxydation der selenigen Säure zu Selensäure in wässriger Lösung durch freien Sauerstoff findet unter einer Wärmeentwicklung von 20501^c statt.

Oben fanden wir für die Bildung der selenigen Säure in wässriger Lösung

$$(Se, O^2, Aq) = 56161^c$$

und folglich wird die Bildungswärme der Selensäure in wässriger Lösung

$$(Se, O^3, Aq) = 76662^c.$$

---

2. Numerische Resultate für die Säuren des Selens.

Die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werthe beziehen sich auf amorphes Selen in dem gewöhnlichen Zustande.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(Se, O^2)	57080^c	Bildungswärme des Dioxyds.
(Se, O^2, Aq)	56160	Wärmetönung bei der Bildung von seleniger Säure u. Selensäure in wässriger Lösung.
(Se, O^3, Aq)	76660	
$(Se O^2 Aq, O)$	20500	Oxydationswärme der wässrigen Lösung.
$(Se O^2, Aq)$	— 920	Lösungswärme der selenigen Säure.

Die Wärmetönungen bei der Bildung der Sauerstoffverbindungen des Selens sind überall geringer als bei den entsprechenden Verbindungen des Schwefels; so fanden wir

$$(S, O^2) = 77280^c \quad \text{Produkt flüssig}$$
$$(Se, O^2) = 57080 \quad \text{„ fest.}$$

Die Verbrennungswärme ist demnach für Schwefel um etwa 20000^c grösser als für Selen. Aehnliche Verschiedenheiten bietet die Bildung der wässrigen Lösung:

$$(S, O^2, Aq) = 78780^c$$
$$(Se, O^2, Aq) = 56160.$$

Der hauptsächlichste Unterschied tritt aber bei der Aufnahme des dritten Sauerstoffatoms hervor; so zeigt die Bildung von Schwefelsäure und Selensäure durch Oxydation der entsprechenden wässrigen Lösungen folgende Wärmemengen:

$$(S O^2 Aq, O) = 63630^c$$
$$(Se O^2 Aq, O) = 20500.$$

Die Wärmeentwicklung ist demnach bei der Oxydation der schwefligen Säure mehr als 3 Mal so gross als bei der selenigen Säure in wässriger Lösung. Bekanntlich wird die selenige Säure leicht von schwefliger Säure reducirt, was mit den gefundenen Werthen im Einklang steht; denn die Reduction erfordert 56160^c, während die Oxydation der schwefligen Säure 2.63630^c giebt. Auch wird die Selensäure durch Chlorwasserstoff zu seleniger Säure reducirt; die Reaction findet aber nur statt, wenn Selensäure mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure anhaltend gekocht wird, wodurch letztere sich unter Bildung von Wasser und Chlor zersetzt. Da die Reduction der Selensäure 20500^c erfordert und die Bildung des Wassers 68360^c entwickelt, so sind noch 47860^c für die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure disponibel; nun erfordert die Zersetzung der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure 44000^c, und so ist es sehr wahrscheinlich, dass die Reaction zwischen der Selensäure und dem durchs Sieden der concentrirten Flüssigkeit sich entwickelnden gasförmigen Chlorwasserstoff stattfindet. Mit Bromwasserstoffsäure würde die Reaction selbstverständlich bedeutend leichter eintreten.

III.

Tellurige Säure.

Als ich vor etwa 10 Jahren die Oxydationswärme des Tellurs zu bestimmen versuchte, legte ich die Reduction der tellurigen Säure durch Zinnchlorür der Untersuchung zu Grunde; da aber

das Tellur sich bei diesem Reductionsprocess als ein feines schwarzes Pulver ausscheidet, so war immer noch eine Unsicherheit in Bezug auf die völlige Identität dieses feinen Pulvers und des metallischen Tellurs vorhanden. Später habe ich nun Gelegenheit gehabt, die Bildungswärme des Tellurchlorids, Te Cl_4, direkt zu messen, und da dieses sich durch Wasser in tellurige Säure und Chlorwasserstoffsäure umsetzt, so giebt eine Benutzung der auftretenden Wärmetönungen eine weit sichere Grundlage für die Berechnung der Bildungswärme der tellurigen Säure. Bekanntlich ist

$$(Te, Cl^4) + (Te\,Cl^4 : Aq) = (Te, O^2, H^2O) + 4\,(H, Cl, Aq) - 2\,(H^2, O),$$

und die Bildungswärme der tellurigen Säure, die sich als Hydrat bei der Zersetzung des Chlorids durch Wasser abscheidet, ist dann nur von der Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers abhängig. Nun ist (siehe N. 934—38)

$$(Te, Cl^4) \quad = 77377^c$$
$$(Te\,Cl^4 : Aq) = 20345.$$

Die Zersetzung des Tellurchlorids durch Wasser ist freilich nicht ganz vollständig; anstatt 4 Molecüle Chlorwasserstoffsäure wurden in den Versuchen nur 3,887 Molecüle gebildet, aber dieses Verhalten ist l. c. bei der Berechnung berücksichtigt worden, und der hier angeführte Werth 20345^c gilt für die vollständige Zersetzung des Chlorids. Wenn nun diese Werthe in obige Formel eingesetzt werden, so findet man

$$(Te, O^2, H^2O) = 77176^c$$

als Bildungswärme des festen Hydrats der tellurigen Säure.

Das Hydrat der tellurigen Säure löst sich in verdünnter Salpetersäure und ebenfalls in Chlorwasserstoffsäure ohne bemerkbare Wärmetönung, und die Bildungswärme der sauren Lösung ist demnach derjenigen des festen Hydrats gleich zu setzen.

Der Gehalt einer solchen salpetersauren Lösung an telluriger Säure kann durch Titrirung mit übermangansaurem Kali und Oxalsäure bestimmt werden; die tellurige Säure wird nämlich durch einen Ueberschuss an Uebermangansäure vollständig zu Tellursäure oxydirt, indem sich Mangandioxydhydrat niederschlägt.

Nach beendigter Reaction werden die Manganverbindungen vollständig zu Manganoxydul durch Oxalsäure reducirt und mit übermangansaurem Kali bis zur eintretenden Färbung zurücktitrirt. Die Methode giebt übereinstimmende Resultate, und dieser Process bildet die Grundlage für die Bestimmung der Wärmetönung bei der Oxydation von telluriger Säure zu Tellursäure.

IV.

Tellursäure.

Eine Lösung von telluriger Säure in verdünnter Salpetersäure wurde durch übermangansaures Kali oxydirt (vergl. oben). Die Versuche wurden mit dem Mischungscalorimeter durchgeführt, wobei in Versuch No. 893 der obere Behälter (A) 370 Grm. einer Lösung von telluriger Säure in verdünnter Salpetersäure enthielt, dessen Moleculargewicht $M = 15610$ Grm. war; der Wasserwerth der Flüssigkeit oder a war 346,8 Grm.; der untere Behälter enthielt 550 Grm. einer Lösung von übermangansaurem Kali von der Concentration $\frac{1}{5}\,K_2Mn_2O_8Aq = 13580$ Grm.; der Wasserwerth b ist hier 548,2 Grm.; da nun der Wasserwerth des calorimetrischen Gefässes 8 Grm. beträgt, so wird die Wärmetönung für ein Molecül tellurige Säure

$$R = \frac{15610}{370}\,[346{,}8\,(t_c - t_a) + (548{,}2 + 8)\,(t_c - t_b)].$$

In dem Versuche No. 894 befand sich dagegen die tellurige Säure im unteren Behälter und zwar 450 Grm., mit dem Wasserwerth 422,0 Grm.; das Moleculargewicht der Lösung war 18900 Grm.; der obere Behälter enthielt dagegen 375 Grm. der Manganlösung, welche hier die Concentration $\frac{1}{5}\,K_2Mn_2O_8Aq$ $= 5810$ Grm. hatte; der Wasserwerth a wird dann 371,9 Grm.

Für diesen Versuch geschieht also die Berechnung der Wärmetönung nach der Formel

$$R = \frac{18900}{450}[371,9\,(t_c - t_a) + (422,0 + 8)\,(t_c - t_b)].$$

Die übrigen Daten der Versuche sind die folgenden:

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
893	19,0°	19,030°	19,560°	20,405°	39955c
894	19,0	19,370	18,700	20,190	39719

Wenn vom Mittelwerth 39837c die von dem Oxydationsmittel herrührende Wärmemenge abgezogen wird, so erhält man die Wärmetönung bei der Oxydation der tellurigen Säure zu Tellursäure in wässriger Lösung. Nach den unten folgenden Versuchen über die Oxydationsmittel geht hervor, dass wenn übermangansaures Kali in einer Salpetersäure enthaltenden Lösung unter Abgabe von 3 Atomen Sauerstoff in Mangandioxydhydrat zersetzt wird, dadurch eine Wärmeentwickung von 3.18632c auftritt, d. h. 18632c für jedes disponible Sauerstoffatom. Wenn nun dieser Werth von 39837c abgezogen wird, bleibt

$$(Te\,O^2\,Aq\,,O) = 21205^c.$$

Da nun die Bildungswärme der tellurigen Säure 77176c beträgt, so wird diejenige der Tellursäure 98381c.

Die Untersuchung über die Oxydationsstufen des Tellurs hat demnach die folgenden abgerundeten Werthe, die sich alle auf metallisches Tellur beziehen, ergeben:

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
$(Te\,,O^2\,,H^2\,O)$	77180c	Bildung telluriger Säure als Hydrat oder in saurer Lösung.
$(Te\,,O^3\,,Aq)$	98380	Bildung von Tellursäure in wässriger Lösung.
$(Te\,O^2\,Aq\,,O)$	21200	Oxydation von telluriger Säure in saurer Lösung.

V.

Rückblick auf das Verhalten des Sauerstoffs zu Schwefel, Selen und Tellur.

Eine Vergleichung der Wärmetönungen, welche die Bildung der analogen Sauerstoffverbindungen des Schwefels, Selens und Tellurs begleiten, führt zu sehr interessanten Resultaten. Um die Verbindungen ihrem physikalischen Zustande nach so übereinstimmend wie möglich zu erhalten, wollen wir die Bildungswärme derselben in wässriger Lösung vergleichen. Die folgende Tabelle enthält die 3 Hauptwerthe, nämlich die Bildungswärme der Verbindungen RO_2 und RO_3 in wässriger Lösung, und die aus denselben folgende Wärmetönung beim Uebergang der niederen Oxydationsstufe in die höhere. R bezeichnet in den 3 Spalten beziehungsweise S, Se und Te.

	Schwefel	Selen	Tellur
(R, O^2, Aq)	78780^c	56160^c	77180^c
(R, O^3, Aq)	142410	76660	98380
$(RO^2 Aq, O)$	63630	20500	21200

Ein Blick auf die Zahlen dieser Tabelle lässt gleich für Selen in allen drei Reactionen eine geringere Wärmeentwicklung wie für Schwefel und Tellur erkennen. Man hätte erwarten können, dass Tellur die geringste Wärmemenge zeigen würde, weil die Eigenschaften analoger Körper sich sehr oft in demselben Sinne wie ihre Atomgewichte ändern; hier finden wir aber beim Selen, dessen Atomgewicht etwa in der Mitte zwischen dem des Schwefels und Tellurs liegt, die geringste Affinität zum Sauerstoff.

Die Beobachtung erinnert ganz an diejenige, zu welcher eine Betrachtung der Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodsäure, sowie auch der Phosphor-, Arsen- und Antimon-

säure und der niederen Oxydationsstufen dieser Körper führte; wir fanden nämlich dort wie hier, dass die Affinität zum Sauerstoff sich nicht mit dem Atomgewicht des Körpers übereinstimmend ändert, denn Brom zeigte von den drei erstgenannten Körpern die geringste Affinität zum Sauerstoff, und dieselbe Erscheinung beobachtet man für Arsen in der zweiten Gruppe. In chemischer Beziehung findet eine grössere Aehnlichkeit statt zwischen Schwefel und Selen als zwischen diesem und Tellur, ebenso wie Brom und Chlor, Phosphor und Arsen unter sich grössere Uebereinstimmungen darbieten, als mit dem dritten Körper jeder Gruppe, respective Jod und Antimon; es wäre wohl möglich, dass Schwefel und Selen, wie auch Chlor und Brom, Phosphor und Arsen grössere constitutionelle Uebereinstimmung aufzuweisen haben, wie diejenige, welche zwischen diesen Körpern und dem dritten Gliede jeder Reihe besteht.

Der grösste Unterschied zwischen dem Schwefel einerseits und dem Selen und Tellur andererseits liegt in der Wärmetönung, welche den Uebergang der niederen in die höhere Oxydationsstufe begleitet, denn sie ist für die beiden letzten Körper nur ein Drittel der beim Schwefel beobachten.

H. Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

I.

Kohlensäure.

1. Einfluss des isomeren Zustandes auf die Verbrennungswärme.

Nach den bekannten Untersuchungen von Favre und Silbermann ändert sich die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs mit dem physikalischen Zustande desselben; eine ähnliche Erscheinung zeigt auch die Verbrennungswärme mehrerer anderer Körper, wenn dieselbe bei allotropen Zuständen untersucht wird; so fanden wir für den monoklinischen Schwefel eine grössere Verbrennungswärme als für den rhombischen, ebenso eine höhere für den normalen Phosphor als für den amorphen.

Der Unterschied in der Verbrennungswärme allotroper Zustände der Elemente ist selbstverständlich der ungleich grossen Energie des Körpers in den verschiedenen allotropen Zuständen zuzuschreiben. Wenn der Körper beim Uebergang von einem allotropen Zustande zum anderen einen Energieverlust erleidet, so muss die Verbrennungswärme des Körpers in dem neuen Zustande kleiner werden als im ursprünglichen.

Eine solche Verminderung der Energie des Körpers zeigt Schwefel beim Uebergang vom monoklinischen zum rhombischen

Zustande; Phosphor, wenn derselbe vom krystallinischen d. h. normalen Zustande in den amorphen übergeht; Selen, nach der Umwandlung des amorphen in den krystallinischen Zustand, und Kohlenstoff für den Uebergang der amorphen Kohle in Diamant. In allen diesen Fällen würde demnach die Aenderung des allotropen Zustandes des Körpers von einer Wärmeentwicklung begleitet sein, und seine Verbrennungswärme würde nach der Umwandlung kleiner ausfallen als vorher.

Mit der Art der Wärmetönung beim Uebergang eines Körpers von einem allotropen Zustande zum andern steht die Aenderung der physikalischen Eigenschaften des Körpers in genauem Zusammenhang, und die Beobachtungen führen zu dem folgenden Gesetze:

Wenn die allotrope Aenderung eines Körpers eine Wärmeentwicklung zur Folge hat, so wird der neue Körper ein grösseres specifisches Gewicht und eine geringere specifische Wärme als der ursprüngliche darbieten.

Die oben besprochenen allotropischen Aenderungen des Schwefels, Phosphors, Selens und Kohlenstoffs geben Beispiele dieser Art.

	Specifisches Gewicht	Specif. Wärme nach Regnault
Monoklinischer Schwefel	1,96	0,1844
Rhombischer „	2,065	0,1776
Normaler kryst. Phosphor	1,83	0,1882
Amorpher „	2,10	0,1668
Amorpher Selen	4,28	0,1031
Krystallisirter „	4,80	0,0760
Amorpher Kohlenstoff	2,0	0,114
Diamant	3,5	0,063.

In allen Beispielen findet der Uebergang von der ersten zur zweiten Modification unter Wärmeentwicklung statt, d. h. die Verbrennungswärme wird kleiner und gleichzeitig wächst das specifische Gewicht, während die specifische Wärme abnimmt.

2. Verbrennungswärme des Kohlenstoffs.

Die Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffs, der Holzkohle, beträgt nach Favre und Silbermann 96960^c für 1 Atom oder 12 Grm. Kohlenstoff; für Diamant wurde 93240^c bis 94540^c gefunden, und der Unterschied von 3720^c bis 2420^c würde die Wärmemenge darstellen, welche beim Uebergang von Holzkohle zu Diamant für jedes Kohlenstoffatom sich entwickelt. Die faktische Umbildung des Diamants zu Graphit in der Glühhitze ist demnach von einer Wärmeabsorption begleitet; ob der Werth 3720^c bis 2420^c hinlänglich genau diese Wärmetönung angiebt, ist selbstverständlich von der Genauigkeit der beiden Zahlen abhängig.

Ich habe keine Versuche über die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs angestellt, weil nach den älteren Messungen für praktische Zwecke der Werth hinlänglich genau feststeht, und in theoretischer Beziehung eine genaue Bestimmung geringere Bedeutung hat, da man je nach dem verschiedenen physikalischen Zustande des Kohlenstoffs ungleich grosse Werthe erhält, ohne feste Grenzen zwischen diesen Zuständen aufstellen zu können. Nun bildet freilich die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs eine Grundlage für die Berechnung der Bildungswärme organischer Körper; aber auch hier ist eine genaue Kenntniss der Verbrennungswärme einer bestimmten Modification des Kohlenstoffs entbehrlich, weil, wie wir später sehen werden, die Bildungswärme auf den ideellen Kohlenstoff bezogen wird.

Ich benutze deshalb als Verbrennungswärme des Kohlenstoffs den von Favre und Silbermann für Holzkohle gefundenen Werth

$$(C, O^2) = 96960^c,$$

und füge nur hinzu, dass dieser Werth eine Bestätigung durch einige neuere Versuche von Herrn Gottlieb hierselbst erhalten hat, indem diese für aus gereinigter Cellulose dargestellte Holzkohle eine Verbrennungswärme von 96400^c gegeben haben.

Für die Lösungswärme der Kohlensäure fand ich (vergl. Bd. I, Seite 257)

$$(CO^2, Aq) = 5880^c,$$

und daraus folgt dann als **Bildungswärme der Kohlensäure in wässriger Lösung:**

$$(C, O^2, Aq) = 102840^c.$$

Ferner habe ich die Wärmetönung der Neutralisation für viele Basen bestimmt; die Resultate sind Bd. I, Seite 420 zusammengestellt und beziehen sich auf die Reaction einer wässrigen Lösung von Kohlensäure, z. B.

$$(2\,NaOH\,Aq, CO^2\,Aq) = 20180^c.$$

Für die Reaction der gasförmigen Kohlensäure wird die scheinbare Neutralisationswärme selbstverständlich um die Lösungswärme der Kohlensäure, 5880^c, grösser, so dass z. B.

$$(2\,NaOH\,Aq, CO^2) = 26060^c.$$

II.

Kohlenoxyd.

1. Experimentelle Methode.

Die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlensäure wurde wie gewöhnlich untersucht, indem trocknes Kohlenoxyd durch trocknen Sauerstoff im Calorimeter verbrannt wurde. Der innere Theil des Calorimeters ist wesentlich der Seite 176 abgebildete, nur sind die Theile *b c* und *g* entfernt, so dass die Leitungsröhren für die beiden Gase durch *a* in den Verbrennungsraum von unten eingeführt werden können. Im Bande IV dieses Werkes, wo derselbe Calorimeter für sehr viele derartige Verbrennungsversuche benutzt wird, werde ich eine genaue Beschreibung aller Einzelheiten der Versuchsmethode mittheilen. Hier bemerke ich nur, dass die beiden engen, mit dünnen Platinmündungen versehenen Röhren, welche die beiden Gase in den Verbrennungsraum führen, und die von einem

Kautschukpfropfen zusammengehalten werden, gleichzeitig in die Verbrennungskammer hineingeführt werden, welche dann durch den Pfropfen unten hermetisch geschlossen wird. Die gebildete Kohlensäure und der Ueberschuss an Sauerstoff werden getrocknet durch einen vergrösserten Liebig'schen Absorptionsapparat geleitet, um das Gewicht der gebildeten Kohlensäure bestimmen zu können. Durch besondere Vorrichtungen war Sorge getragen, dass der Luftdruck im Verbrennungsraum gleich dem äusseren Atmosphärendruck war, und dass keine Schwankungen im Druck entstehen konnten (vergl. Band IV). Nach beendeter Verbrennung wird trockne atmosphärische Luft durch den Verbrennungsraum gezogen, um alle Kohlensäure dem Absorptionsapparate zuzuführen.

Die Verbrennung des Kohlenoxyds findet ohne jede Schwierigkeit statt; die Flamme brennt ganz ruhig fort, ohne dass Störungen beobachtet werden, wie diejenigen, welche Favre und Silbermann nöthigten das Kohlenoxyd vor der Verbrennung mit Wasserstoff zu mischen, damit die Flamme nicht erlöschte.

Wegen der grossen Wichtigkeit einer genauen Kenntniss der Verbrennungswärme des Kohlenoxyds habe ich dieselbe wiederholt untersucht. Meine ersten Versuche über dieselbe wurden im Jahre 1871 ausgeführt; da diese aber mit einem weniger vollkommenen Apparat ausgeführt worden waren, lasse ich sie unberücksichtigt. Später habe ich dieselbe 2 Mal untersucht, nämlich im Jahre 1880 und 1882. Die benutzte Methode war in diesen beiden Untersuchungen dieselbe, und ebenfalls der innere Theil des Calorimeters; dagegen war die Wassermenge des Calorimeters für die erste 1900 Grm., für die letzte 2900 Grm.

Wenn wir den Wasserwerth des Calorimeters mit A bezeichnen, die durch die Verbrennung hervorgebrachte Erhöhung der Temperatur mit d und das Gewicht der gebildeten Kohlensäure mit c, dann ist die Wärmeentwicklung auf ein Molecül CO berechnet:

$$R = \frac{A \cdot d \cdot 44}{c} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Um die wahre Temperaturerhöhung zu finden, wurde die Temperatur des Calorimeters 4, 2 und 1 Minuten vor Beginn des Versuches abgelesen; werden diese Temperaturen mit t_{-4}, t_{-2}

und t_{-1} bezeichnet, so ist nach der Methode der kleinsten Quadrate die Temperatur t_a beim Beginn des Versuches

$$t_a = t_{-1} + \frac{t_{-2} - t_{-4}}{2} \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Eine Ablesung der Temperatur 3 Minuten vor Beginn des Versuches findet bei der Berechnung keine Anwendung. Ferner wurde nach Abschluss der Verbrennung die Temperatur 15 Minuten hindurch in Intervallen von je 3 Minuten abgelesen; von diesen Temperaturen, welche wir mit t_3, t_6, t_9, t_{12} und t_{15} bezeichnen, werden nur die vier letzten zur Berechnung der Endtemperatur benutzt. Nach der Methode der kleinsten Quadrate wird dann die wahre Temperatur, t_b, beim Schluss der Verbrennung

$$t_b = 1{,}3\, t_6 + 0{,}6\, t_9 - 0{,}1\, t_{12} - 0{,}8\, t_{15} \ldots\ldots (3)$$

Es wäre freilich zur Bestimmung der Temperatur t_b nicht nothwendig, die Temperaturablesung auf einen Zeitraum von 15 Minuten auszudehnen, da aber zur Entfernung der Kohlensäure aus dem Calorimeter ein Luftstrom durch gezogen wurde, und ich denselben nicht weniger als 15 Minuten lang wirken lassen wollte, so wurden die Temperaturbeobachtungen auch auf diesen Zeitraum vertheilt. Die Beobachtung t_3 liess ich unberücksichtigt, weil theils die Berechnung dadurch bedeutend vereinfacht wird, theils die Temperatur t_3 bei Versuchen, wo sich gleichzeitig Wasser durch die Verbrennung bildet, nicht immer ganz normal ist.

Durch besondere Versuche wurde der Einfluss der Temperatur der Luft auf das Calorimeter untersucht (vergl. Bd. IV); dieselben führten zu folgenden Formeln für die beiden Calorimeter:

$$\varphi = 0{,}0029 \,.\, g \left(\frac{t_a + t_b}{2} - T + 0{,}36^0\right) \text{ für } A = 1953{,}5 \;..\; (4)$$

$$\varphi' = 0{,}0026 \,.\, g \left(\frac{t_a + t_b}{2} - T + 0{,}55^0\right) \text{ für } A = 2957{,}4 \;..\; (5)$$

T ist die Temperatur der Luft, g die Dauer des Versuches in Minuten. Die Werthe $0{,}36^0$ und $0{,}55^0$ entstehen theils dadurch, dass die Temperaturen t_a, t_b und T direkt abgelesen und nicht wegen der Differenz der Nullpunkte der beiden Thermometer corrigirt werden, theils dadurch, dass die neutrale Temperatur der

Luft, bei welcher die Temperatur des Colorimeters sich nicht ändert, einige Zehntel Grad unterhalb derjenigen der letzteren liegt.

Das Kohlenoxyd und die Ameisensäure sind von allen flüchtigen kohlenstoffhaltigen Körpern diejenigen, welche die geringste Verbrennungswärme für ein gleich grosses Gewicht gebildeter Kohlensäure zeigen. Für jedes Gramm Kohlensäure beträgt die Wärmeentwicklung nur 1544^c, und die Temperatur des Calorimeters wird, je nach der Wassermenge nur um etwa 0,79 und 0,53 Grad erhöht, so dass 2 bis 5 Grm. Kohlensäure in jedem Versuche sich bilden musste, um eine Temperaturerhöhung des Calorimeters von 2 bis 2½ Grad zu erreichen. Da die procentische Genauigkeit der Resultate der einzelnen Versuche wesentlich von der Grösse der Temperaturerhöhung abhängt, so müssen die Differenzen zwischen den Specialresultaten in diesem Falle etwas grösser werden als sonst, weil die Quantität der zu absorbirenden Kohlensäuremenge eine Grenze für die praktisch erreichbare Temperaturerhöhung setzt. Doch wird durch eine grössere Anzahl von Versuchen dieser Einfluss vermindert.

---

2. Experimentelle Resultate.

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsdaten zusammengestellt und zwar bezeichnet

T die Temperatur der Luft;
t_a diejenige beim Beginn der Verbrennung;
t_b „ „ Schluss derselben;
g die Dauer der Verbrennung in Minuten;
c das Gewicht der gebildeten Kohlensäure in Grammen;
R die Wärmeentwicklung auf 1 Molecül CO berechnet.

Das Volumen des benutzten Sauerstoffs war in der ersten Versuchsgruppe etwa 1,5 Liter, in der zweiten 2 bis 2,5 Liter für jeden Versuch.

1. Gruppe.

Der Wasserwerth des Calorimeters betrug 1953,5 Grm. Die Temperatur t_a und t_b sind nach der Formel (2) und (3) berechnet. Das Resultat wird

$$R = \frac{1953{,}5 \,.\, 44}{c}(t_b - t_a + \varphi),$$

wenn für φ der nach der Formel (4) berechnete Werth eingeführt wird.

(CO, O)

No.	T	t_a	t_b	g	c	R
895	19,0°	17,880°	19,756°	8min.	2,3731gr	68093c
896	18,8	17,975	19,620	11	2,0944	67961
897	18,7	17,940	19,462	6	1,9322	67971
898	18,9	17,725	19,960	8	2,8510	67593
899	18,4	17,060	19,882	12	3,5756	68198
900	18,4	17,345	19,414	8	2,6282	67927

Die mittlere Wärmeentwicklung dieser 6 Versuche, in welchen im Ganzen 15,5545 Grm. Kohlensäure gebildet wurden, ist 67957c.

2. Gruppe.

In dieser Gruppe hatte das Calorimeter einen Wasserwerth von 2957,4 Grm. Die Berechnung der Temperaturen t_a und t_b geschieht wie vorher, und die Wärmeentwicklung folgt aus der Formel

$$R = \frac{2957{,}4 \,.\, 44}{c}(t_b - t_a + \varphi'),$$

wenn φ' nach der Formel (5) berechnet wird.

(CO, O)

No.	T	t_a	t_b	g	c	R
901	20,4°	18,861°	20,830°	8min.	3,7951gr	67513c
902	20,4	18,704	21,270	10	4,9203	67914
903	20,4	18,675	21,021	9	4,4682	68321
904	20,4	18,648	21,033	9,5	4,5590	68073

Der mittlere Werth der Wärmeentwicklung dieser Versuche, in welchen im Ganzen 17,7426 Grm. Kohlensäure sich bilden, ist 67955^c. Das Resultat stimmt demnach ganz mit demjenigen der 1. Gruppe überein.

In sämmtlichen 10 Versuchen wurden über 33 Grm. Kohlensäure gebildet d. h. etwa $\frac{3}{4}$ des Moleculargewichtes für 1 Molecül Kohlensäure; die mittlere Verbrennungswärme des Kohlenoxyds bei constantem Druck wird in abgerundeter Zahl

$$(CO, O) = 67960^c.$$

Bei der Verbrennung des Kohlenoxyds findet eine Verdichtung um $\frac{1}{2}$ Molecularvolumen statt; die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds bei constantem Volumen wird deshalb (vergl. Seite 101)

$$67960 - 290 = 67670^c.$$

Da wir die Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffs zu 96960^c annehmen, so wird die Bildungswärme des Kohlenoxyds:

$$(C, O) = \begin{cases} 29000^c \text{ bei constantem Druck} \\ 29290 \quad \text{,,} \qquad \text{,,} \qquad \text{Volumen.} \end{cases}$$

III.

Oxalsäure.

---

1. Oxydation von Oxalsäure durch unterchlorige Säure.

Oxalsäure wird in verdünnter wässriger Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur durch unterchlorige Säure zu Kohlensäure oxydirt; dieser Reaction bediente ich mich zur Bestimmung der Bildungswärme der Oxalsäure. Die Reaction ist von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet, daher kann man nur sehr verdünnte Lösungen benutzen. In dem Versuche

No. 905 enthielt dieselbe auf 1 Molecül Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, 750 Molecüle oder 13500 Grm. Wasser, in dem Versuche No. 906 dagegen 800 Molecüle Wasser. Die Lösung der unterchlorigen Säure hatte etwa die nämliche Concentration, enthielt jedoch in derselben Wassermenge etwas mehr als 1 Molecül $ClOH$, so dass nach der Reaction ein kleiner Ueberschuss desselben unzersetzt blieb.

Die durch die Reaction gebildete Kohlensäure wird zum Theil vom Wasser zurückgehalten; die Menge derselben wurde in der Weise bestimmt, dass 250 Cubikcentimeter der gebildeten Lösung zum Sieden erhitzt, die sich entwickelnde Kohlensäure aufgefangen und dem Volumen nach gemessen wurde. Der erste Versuch gab 222 ccm feuchte Kohlensäure bei 745,5 mm Druck und 18°, was 200 ccm trockner Kohlensäure bei 760 mm und 0° entspricht. Da die ganze Wassermenge der gebildeten Flüssigkeit, auf 1 Molecül zersetzter Oxalsäure berechnet, in diesem Versuche 27000 ccm ausmachte, so wurden von den gebildeten 2 Molecülen Kohlensäure 21,60 Liter oder 0,967 Molecüle durch das Wasser zurückgehalten. Im Versuche No. 906 betrug das Volumen der gemischten Flüssigkeit auf 1 Molecül Oxalsäure 28800 ccm; von derselben gaben 250 ccm durch Sieden 238 ccm feuchte Kohlensäure bei 748 mm und 18,5°, was 214,5 ccm bei normalem Druck und 0° entspricht. Das totale Volumen der zurückgehaltenen Kohlensäure war demnach in diesem Versuche 24,71 Liter oder 1,10 Molecüle.

Um die Wärmetönung der Reaction für die alleinige Bildung von gasförmiger Kohlensäure zu finden, muss auf die Lösungswärme der von der Flüssigkeit zurückgehaltenen Kohlensäure Rücksicht genommen werden; nun ist die Absorptionswärme der Kohlensäure für 1 Molecül 5882^c, und man muss demnach von der auf 1 Molecül Oxalsäure berechneten Wärmetönung der Versuche

No. 905 $0,967 . 5882^c = 5688^c$
„ 906 $1,100 . 5882 = 6470$

abziehen um den gesuchten Werth zu erhalten.

Ferner ist zu beachten, dass die entwickelte Kohlensäure nicht trocken, sondern mit Wasserdampf gesättigt ist. Die latente Wärme des Wasserdampfes für ein Molecül Kohlensäure ist bei

r Temperatur des Versuches etwa 250^c; nun ist die Menge
r entwickelten Kohlensäure in den beiden Versuchen respective
033 und 0,90 Molecül und muss die gemessene Reactionswärme
m 258^c resp. 225^c erhöht werden. Die gesammte Berichtigung
er aus den beiden Versuchen berechneten Reactionswärme wird
emnach

für No. 905 . . -5430^c
„ „ 906 . . -6245.

Die Versuche wurden mit dem Mischungscalorimeter durchgeführt, und zwar war die Oxalsäurelösung in dem unteren, dieenige der unterchlorigen Säure im oberen Behälter enthalten. Nach vollzogener Mischung der Flüssigkeiten steigt die Temperatur im Laufe einer halben Minute fast zu ihrer vollen Höhe, erreicht aber ihr Maximum erst nach etwa 6 Minuten. Um die wahre Endtemperatur des Versuches zu finden, wurde die Temperatur 15 Minuten hindurch beobachtet; die diesen Beobachtungen entsprechende Endtemperatur t_c folgt aus der Formel

$$t_c = 2\,(t_9 - t_{15}) + t_{12}.$$

In beiden Versuchen betrug die Wassermenge jedes Behälters 450 Grm., und die Wärmetönung des Versuches findet man dann aus der Formel

$$r = (t_c - t_a)\,450 + (t_c - t_b)\,458,$$

indem 8 Grm. der Wasserwerth des Calorimeters ist; wegen der starken Verdünnung der Lösung ist der Wasserwerth derselben gleich dem Gewicht des Wassers zu setzen.

$(C^2H^2O^4Aq, ClOHAq)$

No.	905	906
B	$\frac{1}{30}(C_2H_2O_4 + 750\,H_2O)$	$\frac{1}{32}(C_2H_2O_4 + 800\,H_2O)$
T	18,4°	19,1°
t_a	18,895	19,292
t_b	18,876	19,075
t_c	21,705	21,855
r	2560^c	2426^c

Die Temperatur t_c wird aus den folgenden Beobachtungen berechnet:

No.	t_1	t_3	t_6	t_9	t_{12}	t_{15}
905	21,540	21,644	21,655	21,640	21,625	21,600
906	21,580	21,800	21,808	21,795	21,775	21,755

Nach dem schon oben Mitgetheilten wird die Wärmetönung, auf ein Molecül zersetzte Oxalsäure berechnet,

für No. 905 30.2560^c — 5430^c = 71370^c
„ „ 906 32.2426 — 6245 = 71387.

Der Mittelwerth ist 71379^c. Die entsprechende Reaction ist aus den folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$(Cl, H, Aq) - (Cl, O, H, Aq) + (C^2O^3Aq, O) = 71379^c.$$

Die Differenz der beiden ersten Glieder ist 9381^c (vergl. S. 137), und folglich wird die Wärmetönung bei der Oxydation einer wässrigen Lösung von Oxalsäure zu gasförmiger Kohlensäure durch gasförmigen Sauerstoff

$$(C^2O^3Aq, O) = 61998^c.$$

Dieser Werth giebt die Bildungswärme der Oxalsäure in wässriger Lösung nach der Gleichung

$$(C^2, O^3, Aq) + (C^2O^3Aq, O) = 2(C, O^2),$$

und da wir für (C, O^2) den Werth 96960^c benutzen, so wird abgerundet

$$(C^2, O^3, Aq) = 131920^c.$$

Fügt man diesem Werthe die Bildungswärme des Wassers, 68360^c, hinzu, so folgt für die Bildungswärme der Verbindung $C_2H_2O_4$ in wässriger Lösung:

$$(C^2, H^2, O^4, Aq) = 200280^c.$$

2. Lösungswärme und Bildungswärme der Oxalsäure.

Die krystallisirte Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, verliert bekanntlich 2 Molecüle Wasser bei etwa 100°; die Lösungswärme der beiden Verbindungen ist durch die folgenden Versuche ermittelt worden. In den Versuchen No. 907 und 908 wurde $\frac{1}{12}$ Molecül krystallisirte Oxalsäure in 800 Grm. Wasser gelöst; der Wasserwerth des Calorimeters war 8 Grm., ferner ist der Wassergehalt der gelösten Oxalsäure 3 Grm. und der ganze Wasserwerth der entstandenen Flüssigkeit wird damit 811 Grm. Die Berechnung geschieht dann wie gewöhnlich nach der Formel

$$R = 12r = 12.(t_2 - t_1) 811^c.$$

In den Versuchen No. 909 und 910 wurde $\frac{1}{6}$ Molecül der entwässerten Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, in 900 Grm. Wasser gelöst; der Berechnung liegt die Formel zu Grunde

$$R = 6r = 6.(t_2 - t_1) 908^c.$$

No.	T	t_1	t_2	r	R
		$(C^2H^2O^4.2H^2O, Aq)$			
907	19,0°	20,235°	19,350°	— 717,7^c	— 8588^c
908	19,0	20,020	19,140	— 713,7	
		$(C^2H^2O^4, Aq)$			
909	19,2	18,640	18,225	— 376,8	— 2256
910	19,2	18,626	18,212	— 375,9	

Die Lösungswärme der Oxalsäure wird also nach diesen Versuchen für

die krystallisirte Säure $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ — 8588^c
„ entwässerte „ $C_2H_2O_4$ — 2256.

Der Unterschied dieser Zahlen giebt die Wärmetönung bei der Verbindung der entwässerten Säure mit 2 Molecülen Wasser:

$$(C^2H^2O^4, 2H^2O) = 6332^c.$$

Die Aufnahme des Wassers ist hier wie gewöhnlich von einer Wärmeentwicklung begleitet, welche aber nicht beträchtlich ist,

was mit der Leichtigkeit, mit welcher die krystallisirte Säure ihr Wasser abgiebt, im Einklang steht.

Wird nun die Lösungswärme von der oben gefundenen Bildungswärme der Oxalsäure in wässriger Lösung abgezogen, so folgt die Bildungswärme der Säure im freien Zustande, und zwar findet man für die entwässerte Oxalsäure

$$(C^2, H^2, O^4) = 202540^c$$

und für die krystallisirte Oxalsäure

$$(C^2, H^2, O^4, 2\,H^2\,O) = 208870;$$

d. h. wenn das Krystallisationswasser als fertig gebildetes Wasser reagirt.

---

3. Theoretische Betrachtungen.

Zwischen der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd bildet die Oxalsäure gewissermassen ein Uebergangsglied, wenigstens würde das Anhydrid derselben die Bestandtheile des Kohlendioxyds und des Kohlenoxyds enthalten. Eine Vergleichung der Bildungswärme dieser Körper muss somit über die Wärmetönung bei der successiven Oxydation des Kohlenstoffs Auskunft geben können.

Die Wärmetönung bei der Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlensäure ist nach den eben mitgetheilten Untersuchungen bei constantem Druck 67960^c. Dieser Werth ist selbstverständlich in keiner Weise vom ursprünglichen Zustande des Kohlenstoffs beeinflusst, was aber im hohen Grade mit der Wärmetönung der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlensäure, die nach Favre und Silbermann für amorphen Kohlenstoff 96960^c beträgt, der Fall ist.

Aus diesen Grössen findet man als Differenz für die Bildungswärme des Kohlenoxyds 29000^c. Ferner erhielten wir für die Bildung der Oxalsäure in wässriger Lösung aus Kohlenstoff und Sauerstoff den Werth

$$(C^2, O^3, Aq) = 131920^c.$$

Leider können wir das Anhydrid $C_2\,O_3$ der calorimetrischen Untersuchung nicht unterwerfen, und muss man daher zur Ver-

gleichung der Bildungswärme der Oxalsäure mit derjenigen der Kohlensäure die wässrige Lösung wählen.

Die Absorptionswärme der Kohlensäure ist 5880^c, und die Bildungswärme der Kohlensäure wird für wässrige Lösung

$$(C, O^2, Aq) = 102840^c.$$

Die Lösungen der Oxalsäure und der Kohlensäure unterscheiden sich in der Zusammensetzung durch ein Molecül Kohlenoxyd, und der Unterschied zwischen der Bildungswärme derselben beträgt 29080^c. Nun ist aber 29000^c gerade die Bildungswärme für ein Molecül Kohlenoxyd, woraus folgt, dass eine Lösung von Oxalsäure sich in thermischer Beziehung wie Kohlenoxyd und eine Lösung von Kohlensäure verhält, d. h. sie würde sich in diese Körper ohne Wärmetönung spalten können.

Geeignet zur Vergleichung der Bildungswärme der beiden Körper ist die Bildung derselben aus Kohlenoxyd, denn alsdann sind die Werthe ganz vom physikalischen Zustande des Kohlenstoffs unabhängig; man findet

$$(2\,CO, O, Aq) = 1 . 73920^c$$
$$(2\,CO, O^2, Aq) = 2 . 73840,$$

d. h. wenn 2 Molecüle Kohlenoxyd sich mit 1 Atom Sauerstoff verbinden unter Bildung einer wässrigen Lösung von Oxalsäure, so ist die Wärmetönung halb so gross, als wenn sie sich mit 2 Atomen Sauerstoff verbinden und eine wässrige Lösung von 2 Molecülen Kohlensäure bilden. Die Oxalsäure steht demnach in Bezug auf die Grösse der Bildungswärme in der Mitte zwischen 2 Molecülen Kohlenoxyd und 2 Molecülen Kohlensäure.

Obgleich die oben gefundenen Zahlen sich sehr nahe wie 1 : 2 verhalten, so wird doch das Verhältniss der Bildungswärme der Oxalsäure und der Kohlensäure weniger einfach, wenn man den Einfluss der Aenderung des physikalischen Zustandes der Bestandtheile eliminirt; aber die Abweichung vom einfachen Verhältniss ist jedenfalls nicht gross, und die Proportionalität der Wärmeentwicklung mit der Anzahl der sich verbindenden Sauerstoffatome bleibt unverkennbar. Ich finde in dieser Beobachtung. eine Stütze für die Annahme, dass eine solche Proportionalität auch zwischen der Bildungswärme des Kohlenoxyds und derjenigen

der Kohlensäure sich herausstellen würde, wenn nicht eine Aenderung des molecularen Zustandes des Kohlenstoffs nöthig wäre, bevor er überhaupt in chemische Verbindungen eintreten kann, oder wenn dieselbe nicht eine beträchtliche Quantität Energie in Anspruch nähme. Ich habe schon oben gezeigt (vergl. Seite 112), dass ein Uebergang eines Atoms amorphen Kohlenstoffs aus dem molecularen Zustande in denjenigen, in welchem es in der chemischen Verbindung sich befindet, wahrscheinlich einen Energieaufwand von 38380^c erfordert, so dass die wahre Bildungswärme der Kohlensäure doppelt so gross würde als diejenige des Kohlenoxyds.

Ohne eine solche Annahme wird das starke Reductionsvermögen des Kohlenstoffs kaum erklärlich, denn die meisten durch Kohlenstoff bewirkten Reductionsprocesse sind von einer Wärmeabsorption begleitet. Bekanntlich wird Kohlensäure von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd reducirt; zur Spaltung von einem Molecül Kohlensäure sind 96960^c erforderlich, während die Bildung der 2 Molecüle Kohlenoxyd nur 58000^c zur Verfügung stellt, so dass die Reaction mit einer Wärmeabsorption von 38960^c stattfinden muss. Da diese Spaltung der Kohlensäure bei einer Temperatur stattfindet, bei welcher dieser Körper noch durchaus beständig ist, so würde die Reduction derselben durch Kohlenstoff wahrscheinlich nicht stattfinden können, wenn nicht die zur Spaltung der Kohlenstoffmolecüle nöthige Energie von aussen als Wärme hinzukäme. Ein anderes Beispiel der Vermehrung der Energie des Kohlenstoffs bietet die Umänderung des Diamants in Graphit bei höherer Temperatur, denn diese Aenderung des physikalischen Zustandes findet unter Wärmeabsorption statt.

Die Oxalsäure wird leicht zersetzt und giebt je nach der Art der Zersetzung verschiedene Producte, wie Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, Kohlensäure und Ameisensäure oder Kohlensäure und Wasserstoff. Da die Bildungswärme der Oxalsäure

$$(C^2, H^2, O^4) = 202540^c$$

ist, und da

$$(C, O^2) + (C, O) + (H^2, O) = 96960^c + 29000^c + 68360^c = 194320^c,$$

so würde demnach eine Spaltung der Oxalsäure in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser eine Wärmeabsorption von 8220^c hervor-

rufen. Die Zersetzung wird gewöhnlich durch concentrirte Schwefelsäure bewirkt, und in diesem Falle wird die Wärmeabsorption durch die Wärmeentwicklung bei der Aufnahme des gebildeten Wassers durch die Schwefelsäure aufgehoben. Eine Zersetzung der Oxalsäure in 2 Molecüle Kohlensäure und 1 Molecül Wasserstoff würde ebenfalls von einer geringen Wärmeabsorption begleitet sein, denn es ist

$$2(C, O^2) = 193920^c;$$

die Absorption würde demnach etwa ebenso gross wie im vorhergehendem Falle. Auf die Bildung der Ameisensäure aus Oxalsäure kommen wir später zurück (vergl. Band IV).

J. Rückblick auf die Untersuchung über die Sauerstoffverbindungen der Metalloide.

Die mitgetheilte Untersuchung umfasst die wichtigsten Sauerstoffverbindungen der 13 Metalloide: Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Tellur, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth und Kohlenstoff. Ich habe dieselbe nicht auch auf Bor, Silicium und Titan ausgedehnt, weil die Darstellung dieser Körper in einer für eine solche Untersuchung nöthigen Reinheit mir zweifelhaft schien.

Unter den besprochenen 13 Metalloiden befinden sich die drei bekannten Gruppen: Phosphor, Arsen und Antimon; Schwefel, Selen und Tellur; Chlor, Brom und Jod, deren Atomgewichte bekanntlich grosse Uebereinstimmung zeigen, nämlich

31	75	120
32	79	128
35,5	80	127.

Man konnte demnach erwarten, dass diese 3 Gruppen von Körpern auch analoge thermische Erscheinungen darbieten würden.

Die Untersuchungen über die Wasserstoffverbindungen der drei Körper der letzten Gruppe hatten zu dem Resultate geführt (vergl. Seite 36), dass die Wärmetönung bei der Verbindung des Wasserstoffs mit Chlor, Brom, Jod sich in dem entgegengesetzten Sinne wie die Atomgewichte ändert, so dass sie am grössten für Chlor, am kleinsten für Jod ist und für Brom einen zwischen diesen Grenzen liegenden Werth annimmt.

Die vorliegende Untersuchung über die Bildungswärme der Sauerstoffverbindungen zeigt keine solche Abhängigkeit der Wärmetönung von dem Atomgewichte; zwar finden wir in allen drei Gruppen, dass das zweite Glied jeder Gruppe eine geringere Oxydationswärme als das erste Glied besitzt, — und insofern findet eine Uebereinstimmung mit dem Verhalten gegen Wasserstoff statt, — aber das dritte Glied jeder Gruppe zeigt stets eine höhere Oxydationswärme als das zweite.

Eine Vergleichung der Bildungswärme der analog zusammengesetzten Verbindungen weist dieses Verhalten unverkennbar nach. Um die physikalischen Zustände der zu vergleichenden Körper möglichst gleich zu machen, und um die Oxydationswärme am deutlichsten hervortreten zu lassen, wählen wir die Verbindungen der ersten Gruppe als feste Hydrate und geben die Wärmetönung für die Bildung derselben aus Metalloid, Sauerstoff und Wasser. Aus demselben Grunde vergleichen wir die Bildungswärme des condensirten Schwefeldioxyds mit dem krystallisirten Selendioxyd und dem Hydrat des Tellurdioxyds, denn das Anhydrid des letzteren ist nicht untersucht; die übrigen Verbindungen müssen wir aber als wässrige Lösungen vergleichen. Die folgende Tabelle enthält die Bildungswärme dieser Verbindungen:

Reaction	Wärmetönung	Reaction	Wärmetönung
$(P^2, O^5, 3\,H^2O)$	400120^c	$(P^2, O^3, 3\,H^2O)$	250320^c
$(As^2, O^5, 3\,H^2O)$	226300	(As^2, O^3)	154700
$(Sb^2, O^5, 3\,H^2O)$	228780	$(Sb^2, O^3, 3\,H^2O)$	167420
(S, O^3, Aq)	142410	$[S, O^2]_{\text{condensirt}}$	77280
(Se, O^3, Aq)	76600	$(Se, O^2)_{\text{krystallisirt}}$	57080
(Te, O^3, Aq)	98380	(Te, O^2, H^2O)	77180
(Cl^2, O^5, Aq)	−20480	(Cl^2, O, Aq)	− 8490
(Br^2, O^5, Aq)	−43520	(Br^2, O, Aq)	−16190
(J^2, O^5, Aq)	+45030	—	—

Die besprochene Aenderung der Oxydationswärme tritt in diesen Beispielen deutlich hervor, denn in allen sechs Gruppen

von Verbindungen ist die Bildungswärme der zweiten Glieder kleiner als diejenige der ersten Glieder, aber auch kleiner als die der dritten. In der Gruppe der Dioxyde des Schwefels, Selens und Tellurs erreicht die Bildungswärme des dritten Gliedes fast diejenige des ersten, in der Gruppe der Säuren des Chlors, Broms und Jods übersteigt sie die Bildungswärme des ersten Gliedes sogar um 65510^c.

Selbstverständlich lassen sich Hypothesen leichter aufstellen als hinlänglich begründen — und auf dem Gebiete der Thermochemie haben viele unbegründete Hypothesen sich eingeschlichen —, aber ich möchte doch als sehr wahrscheinlich hinstellen, dass die in den sechs Gruppen von Verbindungen nachgewiesene gemeinschaftliche Erscheinung darauf hinweist, dass eine grössere constitutionelle Uebereinstimmung zwischen den beiden ersten Gliedern jeder Gruppe, als zwischen diesen und dem dritten Gliede stattfindet. Ich stütze mich hierbei theils auf die bekannten Unterschiede der chemischen Eigenschaften der drei Glieder jeder Gruppe, aber auch auf eine Vergleichung der Wärmephänomene der Sauerstoffverbindungen mit denjenigen der Wasserstoffverbindungen des Chlors, Broms und Jods, in welcher Gruppe die Abweichung des dritten Gliedes sowohl in chemischer als in thermischer Beziehung ihr Maximum erreicht. Die unten folgende Tabelle enthält die Wärmetönung bei der Bildung der Säuren und der Wasserstoffsäuren dieser drei Körper in wässriger Lösung, und zwar sind die Reactionen so gewählt, dass der Unterschied zwischen den Wärmetönungen diejenige Wärmetönung angiebt, welche einer Oxydation der Wasserstoffsäure zur Säure durch Aufnahme von 3 Atomen Sauerstoff entsprechen würde. Man findet nun:

$$(H, Cl, O^3, Aq) - (H, Cl, Aq) = 23940^c - 39315^c = -15375^c$$
$$(H, Br, O^3, Aq) - (H, Br, Aq) = 12420 - 28380 = -15960$$
$$(H, J, O^3, Aq) - (H, J, Aq) = 55800 - 13170 = +42630.$$

Aus der Gleichheit der Zahlen für Chlor und Brom scheint hervorzugehen, dass die Funktion des Sauerstoffs bei der Oxydation der Chlorwasserstoffsäure zu Chlorsäure dieselbe ist wie beim Brom, dass aber die Art, wie der Sauerstoff sich mit dem Jodwasserstoff zu Jodsäure verbindet, eine ganz andere

sein muss, denn sonst wäre der Unterschied von 58300^c in der Reactionswärme nicht leicht zu erklären. —

Die grösste Oxydationswärme bietet die erste Gruppe, Phosphor, Arsen und Antimon dar, ihr folgt dann Schwefel, Selen und Tellur, und zuletzt Chlor, Brom und Jod, in welcher Gruppe die beiden ersten Glieder sogar eine negative Oxydationswärme zeigen.

Der ersten Gruppe schliesst sich in gewissem Sinne Wismuth an, für welches wir die Oxydationswärme

$$(Bi^2, O^3, 3\,H^2O) = 138180^c$$

gefunden haben; diese ist demnach um 29240^c geringer als die des Antimons, und nähert sich sehr der Bildungswärme für Schwefelsäure in wässriger Lösung, 142410^c.

Für die verschiedenen Oxydationsstufen desselben Körpers findet man in den beiden ersten Gruppen, dass die Oxydationswärme mit der Sauerstoffmenge der zu bildenden Verbindung zunimmt, während in der letzten Gruppe die höheren Sauerstoffverbindungen eine geringere Bildungswärme zeigen als die niederen. Dieser Unterschied ist dadurch erklärlich, dass in den beiden ersten Gruppen eine beträchtliche Affinität zum Sauerstoff sich geltend macht, während dieselbe für Chlor und Brom negativ ist.

Der Unterschied in der Bildungswärme der höheren und der niederen Oxydationsstufe ist ungleich gross für die verschiedenen Körper; am grössten finden wir sie in der ersten Gruppe, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht; in derselben ist der Unterschied der Bildungswärme der Sauerstoffverbindungen in wässriger Lösung enthalten; die Zahlen geben demnach die Wärmetönung bei der Oxydation einer Lösung der niederen Sauerstoffverbindungen zu höheren.

(P^2, O^3, Aq)	$-(P^2, O, Aq)$	=	2.87770^c
(P^2, O^5, Aq)	$-(P^2, O^3, Aq)$	=	2.77720
(As^2, O^5, Aq)	$-(As^2, O^3, Aq)$	=	2.39175
$(Sb^2, O^5, 3\,H^2O)$	$-(Sb^2, O^3, 3\,H^2O)$	=	2.30680
(S, O^3, Aq)	$-(S, O^2, Aq)$	=	63630
(Se, O^3, Aq)	$-(Se, O^2, Aq)$	=	21420
(Te, O^3, Aq)	$-(Te, O^2, H^2O)$	=	21200
(Cl^2, O^5, Aq)	$-(Cl^2, O, Aq)$	=	—4. 2998
(Br^2, O^5, Aq)	$-(Br^2, O, Aq)$	=	—4. 6832.

Da die Oxyde des Antimons in Wasser unlöslich sind, so ist die Bildungswärme der Hydrate verglichen worden; da ferner des Hydrat der tellurigen Säure sich ohne merkliche Wärmetönung in verdünnten Säuren löst, so kann die Bildungswärme des Hydrats nicht sehr von derjenigen der Lösung verschieden sein. Werden nun diese Grössen mit der Bildungswärme des Wassers und der Oxydationswärme des Kohlenoxyds

$$(H^2, O) = 68360^c$$
$$(CO, O) = 67960$$

verglichen, so findet man, dass für gleiche Menge des zur Oxydation nöthigen Sauerstoffs von allen hier untersuchten Verbindungen die Säuren des Phosphors die grösste Wärmemenge beim Uebergang von der niederen zur höheren Oxydationsstufe entwickeln.

Die Grösse der übrigen Zahlen geben in gewissem Sinne ein Bild der Stabilität der höheren Sauerstoffverbindungen; so werden die Säuren des Tellurs, Selens, Antimons und Arsens weit leichter als die Schwefelsäure und die Phosphorsäure in die niedriger Oxydationsstufe übergeführt. —

Der **Stickstoff** schliesst sich anscheinend durch seine **geringe Oxydationswärme** dem Chlor und Brom an; so fanden wir

$$(N^2, O) = -17470^c$$
$$(N, O) = -21575$$
$$(N, O^2) = -2005$$
$$(N^2, O^3, Aq) = -6820$$
$$(N^2, O^5, Aq) = +29820.$$

Eine nähere Betrachtung zeigt aber einen grossen Unterschied; während die Oxydationswärme beim Chlor und Brom mit dem wachsenden Sauerstoffgehalt der zu bildenden Verbindung abnimmt, wächst im Gegentheil dieselbe sehr beträchtlich in der Gruppe der Stickstoffverbindungen; so ist

$$(N, O^2) - (N, O) = 19570^c$$
$$(N^2, O^5 Aq) - (N^2, O^3, Aq) = 2 . 18320.$$

Die Wärmeentwicklung bei der Aufnahme eines Sauerstoffatoms ist demnach etwa 19000^c, während wir für Brom und

Jod eine Wärmeabsorption von 3000 bis 7000^c fanden, und man wird sehr wahrscheinlich die Ursache dieses Unterschiedes darin suchen müssen, dass die Affinität des Chlors und des Broms zum Sauerstoff in der That negativ oder Null ist, dass aber die wahre Affinität des Stickstoffs zum Sauerstoff positiv ist, und dass die Wärmeabsorption bei der Bildung der niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs als eine Folge der zur Spaltung des Stickstoffmolecüls erforderlichen Arbeit, respective Wärmemenge, anzusehen ist.

In der That wissen wir auch, dass Stickstoffoxyd sich direkt mit Sauerstoff unter Wärmeentwicklung zu Stickstoffdioxyd verbindet, und es ist ebenfalls bekannt, dass salpetrige Säure leicht durch Sauerstoff oxydirt wird, während eine direkte Bildung von Stickstoffoxyd aus den Elementen nur durch Hülfe äusserer Energie, z. B. durch Inductionsfunken, ermöglicht wird.

Das Verhalten des Stickstoffs dem Sauerstoff gegenüber erinnert an dasjenige des Kohlenstoffs, nur dass dieser Körper eine weit beträchtlichere Affinität zum Sauerstoff besitzt. Wir haben oben für die Bildungswärme des Kohlenoxyds und für die Verbrennungswärme desselben folgende Werthe gefunden:

$$(C, O) = 29000^c$$
$$(CO, O) = 67960,$$

während die entsprechenden Reactionen des Stickstoffs zu folgenden Grössen führten:

$$(N, O) = -21575^c$$
$$(NO, O) = +19570.$$

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, dass hier für beide Körper dieselbe Erscheinung vorliegt: Die scheinbare Affinität zum Sauerstoff ist für das erste aufgenommene Sauerstoffatom nur gering oder gar negativ, für das zweite Atom dagegen beträchtlich grösser. Wir haben (vergl. Seite 109) diese geringere scheinbare Affinität des Kohlenstoffs zum ersten Sauerstoffatom durch die Annahme erklärt, dass die Dissociation des Kohlenstoffmolecüls eine grosse Arbeitsmenge erfordert, oder mit anderen Worten, dass die Spaltung desselben in Atome und Ueberführung dieser in den Zustand, in welchem sie Verbindungen mit anderen Körpern eingehen, eine beträchtliche Wärmemenge in Anspruch

nimmt und theilweise die durch die wahre Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff entbundene Wärmemenge verschwinden lässt, während die ganze, der Affinität zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff entsprechende, Wärmeentwicklung bei der Verbindung des Kohlenoxyds mit Sauerstoff hervortritt.

Sollte nun die Erscheinung beim Stickstoff nicht aus einer ähnlichen Quelle entspringen? Freilich ist das Stickstoffmolecül gasförmig, während das Kohlenstoffmolecül sich im festen Zustand befindet, und ersteres kann demnach ohne Aenderung des Aggregatzustandes sich mit Sauerstoff verbinden; aber gleichwohl kann eine beträchtliche Wärmemenge erforderlich sein, um die Spaltung des Molecüls zu vollziehen und die Atome in den Energiezustand zu versetzen, ohne welchen sie sich nicht mit anderen Atomen zu verbinden fähig sein würden. Einmal aber in eine Verbindung eingeführt, entwickelt das Stickstoffatom bei der Aufnahme von Sauerstoff die der wahren Affinität zwischen diesen Körpern entsprechende Wärmemenge. Eine wesentliche Stütze für diese Betrachtungsweise bietet die Bildungswärme der bis jetzt untersuchten Stickstoffverbindungen; dieselbe ist entweder negativ, wie für Cyan, Cyanwasserstoff und die ersten Glieder der Nitrilgruppe, oder schwach positiv wie für Ammoniak und die Amine; nur wo viele Affinitäten in Wechselwirkung treten, wie in den mehr zusammengesetzten Verbindungen, wird die zur Spaltung des Stickstoffmolecüls nöthige Wärmemenge von der Wärmeentwicklung bei der Befriedigung der Affinitäten übertroffen, so dass eine stärkere Bildungswärme der Verbindung hervortreten kann. Für den Kohlenstoff fanden wir (vergl. Seite 109), dass jedes Atom eine Wärmemenge von 38380^c verlangt, um in den Zustand übergehen zu können, in welchem es als Bestandtheil einer gasförmigen Verbindung zugegen ist; wie hoch der entsprechende Werth für Stickstoff anzunehmen ist, werden wir im 4. Bande, nachdem wir das Verhalten weiterer Stickstoffverbindungen werden kennen gelernt haben, näher zu beantworten suchen.

Chlorverbindungen
der
Metalloide.

I.
Jodchlorür und Jodchlorid.

1. Calorimetrische Methode.

Die Bildungswärme der Chlorverbindungen des Jods wurde wie die der meisten Chlorverbindungen der Metalloide direkt bestimmt, und zwar durch Einwirkung von trocknem Chlor auf den fraglichen Körper. Der mit Chlor zu verbindende Körper befand sich in einer sehr dünnwandigen U-förmigen Glasröhre, welche in das Wasser des Calorimeters tauchte und von diesem ganz umspült wurde; die gleichförmige und schnelle Wärmemittheilung an das Wasser des Calorimeters wurde durch die mechanische Rührvorrichtung bewerkstelligt. Die Menge des absorbirten Chlors wurde durch Wägung der Röhre vor und nach dem Versuche ermittelt; in den Versuchen mit Jod betrug das Gewicht des absorbirten Chlors 3 bis 6,8 Grm., und eine ähnliche Gewichtszunahme wurde auch bei den meisten anderen Versuchen hervorgebracht. Als Chlorgasbehälter diente der Seite 9 beschriebene Apparat, welcher die Luft über concentrirter Schwefelsäure enthält und eine genaue Regulirung der Geschwindigkeit des Gasstromes gestattet. Der Chlorstrom wurde so geregelt, dass eine fast vollständige Absorption stattfand. Das Calorimeter war mit 900 Grm.

Wasser beschickt und hatte einen Wasserwerth aller Theile von 911,5 Grm. Die Endtemperatur bestimmte man so, dass nach erreichtem Maximum der Temperatur die Abkühlung beobachtet und aus derselben wie gewöhnlich jene berechnet wurde.

In den folgenden die Versuchsdaten vereinigenden Tabellen bezeichnet, wo nichts anderes angegeben ist,

T die Temperatur der Luft;

t_a und t_b die Temperatur beim Anfang und Ende des Versuches;

g die Dauer desselben in Minuten;

v das Gewicht des absorbirten Chlors in Grammen;

R die entwickelte Wärmemenge, auf 1 Molecül oder 70,914 Grm. absorbirtes Chlor berechnet, und zwar nach der Formel

$$R = 911{,}5\,(t_b - t_a)\,\frac{70{,}914}{v}.$$

2. Versuchsdaten.

Um die Bildungswärme der beiden Verbindungen, J Cl und JCl_3, zu bestimmen, liess ich so viel Chlor zum Jod hinzutreten, dass sich die erste Verbindung bildete und dass so genau wie möglich weder ein grösserer Ueberschuss des einen noch des anderen Körpers zugegen war. Dieses ist der Fall in den Versuchen No. 911 und 912. Das Jodchlorür, J Cl, trat in diesen Versuchen als flüssiger Körper auf. Nach Abschluss des Versuches No. 912, in welchem das Jod etwas mehr als 1 Atom Chlor aufgenommen hatte, wurde die entstandene Flüssigkeit getheilt und für 2 fernere Versuche, in welchen das Chlorür durch Chlor in Chlorid, JCl_3, übergeführt wurde, benutzt. Diese beiden Versuche stehen unter No. 913 und 914; das Reactionsprodukt war in denselben festes Jodchlorid.

(J^2, Cl^2)

No.	s = Jod	v	T	t_a	t_b	R
911	20,85gr	5,465gr	18,1°	17,335°	18,325°	11710c
912	22,22	6,790	20,0	19,185	20,440	11947

Wenn man das Gewicht s des Jods mit dem des absorbirten Chlors v vergleicht, so folgt, dass 1 Mol. Jod im ersten Versuche 66,57 Grm. und im zweiten 77,62 Grm. oder 1,0945 Mol. Chlor aufgenommen hat. Im ersten Versuche ist demnach ein kleiner Ueberschuss an Jod zugegen, im letzten hat sich etwas JCl_3 gebildet. Während die Wärmetönung des ersten Versuches, 11710^c, wenigstens sehr nahe die Bildungswärme für 2 Mol. JCl darstellt, muss das Resultat des zweiten Versuches wegen der Bildung der geringen Menge JCl_3 berichtigt werden. Am einfachsten wird dasselbe durch die Wärmetönung des Versuches No. 912 auf 1 Mol. Jod berechnet; diese wird dann

$$911{,}5\,(t_b - t_a)\,\frac{254}{22{,}22} = 13076^c,$$

und ist die Summa der Wärmetönungen

$$(J, Cl) + 0{,}0945\,(JCl, Cl^2).$$

Nun ist nach den folgenden Versuchen $(JCl, Cl^2) = 15660^c$, und demnach wird

$$(J, Cl) = 13076^c - 0{,}0945 \,.\, 15660^c = 11595^c,$$

während der Versuch No. 911 eine Wärmeentwicklung von 11710^c aufwies. Der Mittelwerth ist

$$(J^2, Cl^2) = 11650^c \ldots \text{für flüssiges Jodchlorür;}$$

d. h. 1 Mol. Jod und 1 Mol. Chlor verbinden sich zu flüssigem Jodchlorür unter einer Wärmeentwicklung von 11650^c.

(JCl, Cl^2)

No.	v	T	t_a	t_b	R
913	4,592^{gr}	20,0°	18,915°	20,025°	15625^c
914	2,993	19,9	19,100	19,827	15700

Der Mittelwerth dieser Versuche, in welchen JCl mit Cl_2 zu festem JCl_3 verbunden wurde, ist 15660^c, und für die Chloride des Jods haben wir demnach folgende Werthe gefunden:

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(J^2, Cl^2)	11650^c	Produkt: flüssiges JCl
(JCl, Cl^2)	15660	Produkt: festes JCl_3
(J, Cl^3)	21490	Produkt: festes JCl_3

Die von Herrn Berthelot durch Zersetzung des Jodchlorids mittelst schwefliger Säure (Compt. rend. 90, 893) für diese Reactionen gefundenen Wärmetönungen weichen, besonders für die beiden letzten Reactionen, von meinen direkt bestimmten Werthen beträchtlich ab, sind aber der benutzten Methode zufolge unzuverlässig, worauf Herr Berthelot auch selbst aufmerksam macht.

Wenn ein Atom Jod sich mit einem Atom Chlor verbindet, so ist demnach die Wärmetönung 5825^c; für jedes der beiden nächsten Chloratome, die sich mit dem gebildeten Jodchlorür zu $J\,Cl_3$ verbinden können, ist die Wärmetönung dagegen 7830^c oder um 2005^c höher als für das erste Chloratom, wobei aber doch zu erinnern ist, dass das Produkt der ersten Reaction flüssig, dasjenige der letzten dagegen fest ist, und dass daher die erste Wärmetönung etwas niedriger, die letzte dagegen etwas höher ausfallen muss, als wenn beide Produkte feste Körper wären. Wahrscheinlich würde die Wärmetönung bei gleichem Aggregatzustand des Produkts fast gleich gross für alle 3 Chloratome des Jodtrichlorids sein und für jedes Chloratom 7160^c betragen.

II.

Schwefelchlorür, $S_2\,Cl_2$.

Krystallinischer, rhombischer, durchaus reiner Schwefel wurde mit trocknem Chlor im Calorimeter behandelt und die dabei auftretende Wärmetönung gemessen. Durch die Reaction der beiden Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, entsteht bei einem Ueberschuss von Schwefel Schwefelchlorür, d. h. die Verbindung $S_2\,Cl_2$, gleichzeitig aber löst sich eine beträchtliche Menge Schwefel in dem gebildeten Chlorschwefel. Die beobachtete Wärmetönung ist demnach nicht die wahre Reactionswärme, sondern die Summa dieser und der Wärmetönung bei der Sättigung des Chlorschwefels mit Schwefel, d. h.

$$R = (S^2, Cl^2) + (S^2 Cl^2, S^x).$$

So lange die gebildete Flüssigkeit überall mit Schwefel in Berührung bleibt, ändert sich diese Reaction nicht, ist aber die Menge des Schwefels durch die Reaction des Chlors vermindert worden, so reagirt Chlor theilweise auf den in der Flüssigkeit gelösten Schwefel; dieselbe wird nicht mehr mit Schwefel gesättigt, und folglich ändert sich auch die Wärmetönung. Wenn schliesslich nur gelöster Schwefel zugegen ist, wird die Wärmetönung wieder constant, ist aber jetzt die Differenz zwischen der für krystallisirten Schwefel geltenden Reactionswärme und der Lösungswärme des Schwefels, oder

$$R' = (S^2, Cl^2) - (y\,S^2Cl^2, S^2).$$

Da nun 1 Mol. Schwefelchlorür bei gewöhnlicher Temperatur etwa 2 Atome Schwefel löst, so kann man ohne Fehler

$$(S^2Cl^2, S^x) = (y\,S^2Cl^2, S^2)$$

setzen, und die wahre Reactionswärme bei der Bildung von Schwefelchlorür wird dann:

$$(S^2, Cl^2) = \tfrac{1}{2}(R + R').$$

Die Versuche zeigen nun, dass die Wärmetönung der Reaction bei Ueberschuss an festem Schwefel geringer wird, als wenn nur gelöster Schwefel zugegen ist, woraus dann folgt, dass Schwefel sich in Schwefelchlorür unter Wärmeabsorption löst.

(S^2, Cl^2)

No.	v	g	T	t_a	t_b	R
915	4,130gr	8m	19,2°	18,715°	19,520°	12598c
916	4,426	13	19,2	18,460	19,370	13289
917	4,952	15	19,2	18,500	19,534	13496
918	5,052	15	18,2	17,673	18,770	14036
919	4,442	17	18,3	17,545	18,645	16006
920	3,819	14	19,7	19,055	19,990	15824

In dem Versuche No. 915 war ein grösserer Ueberschuss an Schwefel zugegen, demnach ist

$$(S^2, Cl^2) + (S^2Cl^2, S^2) = 12598^c.$$

In den Versuchen No. 919 und 920 wurde dagegen eine Lösung von Schwefel in Schwefelchlorür der Einwirkung des Chlorgases

ausgesetzt; die Lösung absorbirte erst 4,442 Grm. und im letzten Versuche noch 3,819 Grm. Chlor; alsdann war fast die ganze Menge des gelösten Schwefels in S_2Cl_2 übergeführt. Die Reaction ist hier

$$(S^2, Cl^2) - (S^2Cl^2, S^2) = 15915^c,$$

und man findet dann als Bildungswärme des Schwefelchlorürs

$$(S^2, Cl^2) = 14257^c.$$

Die Versuche No. 916—918 bilden den Uebergang zwischen dem ersten und den letzten; die Wärmetönung steigt nach und nach, in dem Maasse, wie der ungelöste Schwefel verschwindet. Es wird dies durch die negative Lösungswärme des Schwefels verursacht, die für 1 Atom Schwefel etwa -830^c betragen würde, wenn die Lösungen in jeder Beziehung vergleichbar wären.

Die von Herrn Ogier angegebene Bildungswärme des Schwefelchlorürs, 17600^c (Compt. rend. 92, 922), ist um etwa 3300^c zu hoch; sie ist um 1700^c grösser, als ich sie für in Schwefelchlorür gelösten Schwefel gefunden habe.

Schwefelchlorür absorbirt Chlor, aber die Absorption geht ziemlich langsam vor sich, so dass die Reaction sich nicht gut zu einer calorimetrischen Untersuchung eignet; ich habe deshalb die Durchführung einer absoluten Messung der entsprechenden Wärmeentwicklung nicht versucht, doch haben vorläufige Versuche dargethan, dass dieselbe jedenfalls geringer ist als diejenige, welche bei der Aufnahme des ersten Chlormolecüls beobachtet wird.

III.

Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2.

Die Bildungswärme des Sulfurylchlorids, SO_2Cl_2, wurde indirekt gemessen und zwar durch Bestimmung der Wärmetönung bei der Zersetzung desselben durch Wasser. Dasselbe war völlig rein und siedete constant bei 70^0 und 765 Mm. Luftdruck.

Die Zersetzung durch Wasser geht sehr langsam vor sich, und selbst bei heftigem Umrühren der Flüssigkeit erreicht die Temperatur im Laufe einer halben Stunde noch kein Maximum. Eine solche Reaction ist demnach für eine calorimetrische Untersuchung nicht geeignet. Etwas schneller ist die Zersetzung, wenn anstatt Wasser eine Lösung von Natronhydrat angewandt wird, und hat Herr Ogier diese Methode benutzt (Compt. rend. 94, 79 ff.). Da aber die Reactionswärme bei der Zersetzung des Sulfurylchlorids durch Wasser schon beträchtlich ist, und da dieselbe bei Anwendung einer Natronlösung anstatt Wasser etwa verdoppelt wird, so habe ich mich dieser Methode nicht bedient.

Die Zersetzung des Körpers durch Wasser geht aber sehr leicht von statten, wenn dem Wasser etwas festes Jod in gepulvertem Zustande zugesetzt wird. Dasselbe mischt sich nämlich mit dem Sulfurylchlorid, indem es von diesem benetzt (und theilweise gelöst) wird, und dadurch wird die sphäroidale Form des Sulfurylchlorids aufgehoben; dasselbe bietet nun dem Wasser eine grössere Reactionsfläche, und binnen etwa 5 Minuten ist die Zersetzung desselben völlig beendet; das Jod bleibt in unveränderter Form als Pulver zurück, nur eine höchst geringe Menge löst sich in der durch die Zersetzung gebildeten Chlorwasserstoffsäure. Da eine Lösung von Jod in Chlorwasserstoffsäure keine wahrnehmbare Wärmetönung zeigt, so ist die Gegenwart von Jod bei der Reaction ohne Einfluss auf die Wärmetönung.

In den folgenden 3 Versuchen wurden im Ganzen etwa 18 Grm. Sulfurylchlorid durch Wasser zersetzt; das für jeden Versuch benutzte Gewicht des Körpers ist in der Tabelle mit s bezeichnet; das Gewicht des Wassers betrug 900 Grm., und die Wärmetönung für 1 Molecül wird aus der Formel

$$R = 908\,(t_b - t_a) \cdot \frac{134{,}9}{s}$$

berechnet, wo 134,9 das Moleculargewicht für SO_2Cl_2 ist.

$(SO^2Cl^2 : Aq)$

No.	s	T	t_a	t_b	R
921	3,557^{gr}	18,7°	16,180°	18,012°	63088^{c}
922	6,815	19,2	16,715	20,210	62817
923	7,772	19,0	15,965	19,950	62806

Der Mittelwerth ist 62904^c; bei der Zersetzung wird eine wässrige Lösung von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gebildet, und die Bildungswärme des Sulfurylchlorids kann demnach in der folgenden Weise berechnet werden:

$$-(SO^2, Cl^2) - (H^2, O) + (SO^2, O, Aq) + 2(H, Cl, Aq) = R$$
$$-(SO^2, Cl^2) - 68360^c + \quad 71330^c \quad + \quad 78630 \quad = 62904^c.$$

Die zweite Linie enthält die Wärmetönungen der entsprechenden Reactionen, wie ich sie schon vorher mitgetheilt habe, und folglich wird

$$(SO^2, Cl^2) = 18696^c,$$

d. h. Schwefeldioxyd und Chlor bilden flüssiges Sulfurylchlorid unter einer Wärmeentwicklung von 18696^c.

Aus diesem Werthe folgt die Wärmetönung bei der Bildung des Sulfurylchlorids aus den Elementen, wenn zu demselben die Bildungswärme des Schwefeldioxyds, 71080^c, addirt wird; man findet dann

$$(S, O^2, Cl^2) = 89776^c.$$

Herr Ogier ist zu demselben Resultate gelangt, benutzt aber bei der Berechnung etwas abweichende Werthe für die einzelnen Reactionen.

Für die Reaction des Sulfurylchlorids auf Wasser fanden wir oben 62904^c, wenn wässrige Lösungen der beiden sich bildenden Säuren erfolgen. Der grösste Theil dieser Wärmemenge stammt aus der Verbindung der beiden Säuren mit Wasser, und die Wärmetönung würde sogar negativ werden, wenn nur 1 Molecül Wasser reagirte und Anhydride der Säuren gebildet würden; alsdann ist

$$(SO^2 Cl^2 : H^2O) = (SO^2, O) + 2(H, Cl) - (H^2, O) - (SO^2, Cl^2).$$
$$-10894^c \quad = 32170^c + 44000^c - 68360 - \quad 18696.$$

Die Reactionswärme würde bei dieser Zersetzung, deren Produkte flüssiges Schwefelsäureanhydrid und gasförmiger Chlorwasserstoff sind, $-$ 10894^c betragen. Bei Gegenwart von 2 Molecülen Wasser und der Bildung von Schwefelsäurehydrat, SO_4H_2, würde die Wärmetönung um 21320^c grösser werden, d. h. $+$ 10426^c.

IV.

Selenchlorür und Selenchlorid.

Die beiden Chlorverbindungen des Selens, Se_2Cl_2 und $SeCl_4$, bilden sich leicht und direkt bei der Reaction von trocknem Chlor auf Selen bei gewöhnlicher Temperatur; ich habe die Wärmetönung dieser beiden Reactionen gemessen. Da ferner das Selenchlorid, $SeCl_4$, sich durch Wasser vollständig und schnell in selenige Säure und Chlorwasserstoffsäure umsetzt, so habe ich auch die Wärmetönung dieser Reaction bestimmt, um durch den Werth derselben eine Bestätigung oder Berichtigung der auf anderem Wege gefundenen Bildungswärme der selenigen Säure zu erhalten.

1. Direkte Bildung der Selenchloride.

Für die folgenden Versuche benutzte ich gewöhnliches, durch Abkühlung des geschmolzenen Körpers gebildetes, amorphes Selen. Es war meine Absicht, die Untersuchung auch auf das von Hittorf (Poggendorff's Ann. Bd. 84, S. 214 ff.) beschriebene krystallinische Selen auszudehnen, um die Wärmetönung bei der allotropen Umwandlung des Selens kennen zu lernen, aber die Darstellung desselben nach der angegebenen Methode wollte mir nicht gelingen.

Die Versuche wurden nun genau so wie beim Schwefelchlorür durchgeführt; wie dort bezeichnet *v* das Gewicht des absorbirten Chlors, und die Berechnung der Wärmeentwicklung geschieht nach derselben Formel, da die Constanten dieselben sind.

(Se^2, Cl^2)

No.	v	g	T	t_a	t_b	R
924	3,105gr	11m	19,2°	18,562°	19,625°	22129c
925	2,948	3	19,0	18,605	19,645	22803
926	3,778	5	18,5	17,870	19,155	21985
927	3,272	6	19,0	17,610	18,800	23509
928	5,788	11	18,6	17,190	19,190	22335

In dem Versuche No. 924 enthielt die Röhre 7,958 Grm. Selen, und wurde der Versuch unterbrochen, sobald 3,105 Grm. Chlor absorbirt waren. Da nun 79 Grm. Selen mit 35,5 Grm. Chlor Selenchlorür bilden, so war fast alles Selen in Chlorür verwandelt; die Wärmeentwicklung war 22129^c auf 1 Molecül, 70,914 Grm., absorbirtes Chlor. Dann wurde im Versuch No. 925 noch 2,948 Grm. Chlor zugeleitet, also beträchtlich mehr Chlor als nothwendig, um den Rest des Selens in Chlorür zu verwandeln; die Wärmetönung war für 1 Molecül Chlor 22803^c, d. h. etwas grösser als vorher. Vor Anfang des Versuches No. 926 wurde ferner 6,582 Grm. Selen in die Röhre hineingebracht; sie enthielt dann 14,54 Grm. Selen und 6,53 Grm. Chlor, und die Menge des letzteren wurde in den Versuchen No. 926 und 927 um 3,778 und 3,272 Grm. vermehrt; die Wärmetönung dieser beiden Versuche betrug 21985^c und 23509^c, also für die beiden vorhergehenden Versuche mehr im zweiten als im ersten Versuche. Schliesslich wurde eine neue Röhre mit 19,05 Grm. Selen beschickt und mit derselben der Versuch No. 928 durchgeführt; in demselben wurden 5,788 Grm. Chlor absorbirt, d. h. weniger, als zur vollständigen Umbildung des Selens zu Chlorür erforderlich ist; die Wärmetönung war 22335^c für 1 Molecül Chlor.

Die drei Versuche No. 924, 926 und 928, in welchen das absorbirte Chlor hinlänglich Selen zur Bildung von Chlorür, $Se_2 Cl_2$, vorfindet, ergeben die Wärmetönung:

$$\left.\begin{array}{r} 22129^c \\ 21985 \\ 22335 \end{array}\right\} \text{Mittelwerth } 22150^c,$$

dagegen wird sie bei unzureichender Selenmenge 22803 und 23509^c, und findet dabei eine partielle Chloridbildung statt, welcher eine grössere Wärmeentwicklung entsprechen muss (siehe unten). Die Bildungswärme des Selenchlorürs muss folglich dem Mittelwerth der drei genannten Versuche gleich gesetzt werden, oder es ist:

$$(Se^2, Cl^2) = 22150^c.$$

Um nunmehr die Bildungswärme des Selenchlorids, $Se Cl_4$, bestimmen zu können, liess ich Chlor auf schon fertig gebildetes Selenchlorür wirken. Die Versuche No. 929 und 930 wurden mit

derselben Menge Selenchlorür angestellt, so dass diese erst 3,235 Grm. und dann noch 3,055 Grm. Chlor aufnahm, wodurch eine vollständige Ueberführung in Chlorid bewirkt wurde. Die Wärmeentwicklung war, wie die folgenden Versuchsdaten zeigen, auf 1 Molecül absorbirtes Chlor berechnet, respective 23378^c und 23274^c.

$(Se^2Cl^2, 3Cl^2)$

No.	v	g	T	t_a	t_b	R
929	3,235gr	5m	18,5°	18,075°	19,245°	3.23378^c
930	3,055	10	18,0	17,150	18,250	3.23274.

Diesen Versuchen schliesst sich nun der Versuch No. 927 an, in welchem ebenfalls Chlor auf schon gebildetes Chlorür wirkte, und welcher die Wärmetönung 23509^c gegeben hat. Nehmen wir den Mittelwerth dieser 3 Resultate, 23387^c, als die der Aufnahme jedes der drei, das Chlorür in Chlorid überführenden, Chlormolecüle entsprechende Wärmemenge, dann wird die Bildungswärme für 2 Molecüle Selenchlorid:

$$(Se^2, Cl^2) + (Se^2Cl^2, 3Cl^2) = 22150^c + 3 . 23387^c.$$

Folglich wird die Bildungswärme des Selenchlorids:

$$(Se, Cl^4) = 46156^c.$$

Eine Vergleichung dieser Grösse mit der Bildungswärme des Selenchlorürs:

$$(Se^2, Cl^2) = 22150^c,$$

lässt erkennen, dass die Wärmetönung bei der Reaction von Chlor auf Selen für gleiche Chlormengen fast constant ist, gleichgültig ob Chlorür oder Chlorid gebildet wird; denn man muss in Betracht ziehen, dass bei der Bildung des Chlorürs das feste Selen in flüssiges Chlorür übergeführt wird, während bei der ferneren Aufnahme von Chlor sich festes Chlorid aus dem flüssigen Chlorür bildet; diese Aenderung des physikalischen Zustandes hat zur Folge, dass für gleiche Chlormengen die Wärmetönung bei der Bildung von Chlorür etwas geringer ausfallen muss als bei der Bildung des Chlorids, wie die Versuche auch ergeben haben.

2. Lösungswärme des Selenchlorids.

Das Selenchlorid war frisch dargestellt und in einer Retorte im Chlorstrom sublimirt worden, wobei dasselbe sich im Retortenhalse zu ziemlich compacten Krusten verdichtete. Diese Form des Körpers erleichtert sehr eine genaue Untersuchung der Lösungswärme, weil alsdann die Reaction ganz ruhig und sicher verläuft und im Laufe von 2 bis 3 Minuten beendet ist; dagegen giebt die Benutzung des Körpers im pulverförmigen Zustand leicht wegen der zu plötzlichen Reaction einen Wärmeverlust.

Die Wassermenge war 900 Grm., der Wasserwerth des Calorimeters 8 Grm.; das Gewicht des gelösten Selenchlorids ist in der Spalte s enthalten, und die Berechnung der Wärmetönung folgt aus der Formel:

$$R = 908\,(t_b - t_a)\,\frac{221{,}3}{s},$$

wo 221,3 das Moleculargewicht für $Se\,Cl_4$ ist.

$(Se\,Cl^4 : Aq)$

No.	s	T	t_a	t_b	R
931	6,764^{gr}	18,0^0	17,225^0	18,250^0	30450^c
932	5,805	18,0	17,225	18,105	30461
933	8,630	18,1	16,978	18,275	30200

Die Lösungswärme des Selenchlorids wird demnach:

$(Se\,Cl^4 : Aq) = 30370^c$.

---

3. Bildungswärme der selenigen Säure.

Aus der Bildungswärme und der Lösungswärme des Selenchlorids kann die Bildungswärme der selenigen Säure berechnet werden. Schon vor 12 Jahren hatte ich diese Grösse auf anderem Wege bestimmt, indem ich die Wärmetönung bei der Reaction einer Lösung von Natriumsulfhydrat auf eine Chlorwasserstoff enthaltende Lösung von seleniger Säure wirken liess, wodurch die selenige Säure zu Selen reducirt wird. Die Untersuchung führte

zu einer Bildungswärme für die wässrige Lösung der selenigen Säure von 56336^{c} (vgl. Seite 269). Diese Zahl stützt sich aber auf die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs, welche Grösse durch andere Versuche nicht controlirt worden ist. Ich benutzte daher die Gelegenheit, welche meine vor Kurzem durchgeführten Untersuchungen über die Chlorverbindungen der Metalloide darboten, durch eine Messung der Lösungswärme des Selenchlorids eine neue Bestimmung der Bildungswärme der selenigen Säure zu erhalten.

Bei der Zersetzung des Selenchlorids durch Wasser entsteht Chlorwasserstoffsäure und selenige Säure, ohne dass sich Nebenprodukte bilden; die Wärmetönung ist aus den folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$(SeCl^4 : Aq) = -(Se, Cl^4) - 2(H^2, O) + 4(H, Cl, Aq) + (Se, O^2, Aq)$$
$$30370^c = -46156^c - 136720^c + 157260^c + (Se, O^2, Aq)$$

Die zweite Linie enthält die Werthe für die Wärmetönung der entsprechenden Reactionen der ersten Linie; folglich wird

$$(Se, O^2, Aq) = 55986^c,$$

während die oben besprochene Untersuchung

$$(Se, O^2, Aq) = 56336^c$$

gegeben hatte. Der Unterschied beträgt nur 350^{c}, und die Uebereinstimmung dieser aus ganz verschiedenen Processen abgeleiteten Werthe ist demnach in hohem Grade befriedigend, zumal da die kleine Differenz leicht daher kommen kann, dass der Schwefel nicht in genau demselben physikalischen Zustande sich abscheidet, wenn wässrige Schwefelwasserstoffsäure einerseits durch Jod, wie bei der Bestimmung der Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs, andererseits durch selenige Säure zersetzt wird.

V.

Tellurchlorid, $TeCl_4$.

1. Direkte Bildung von Tellurchlorid.

Metallisches gepulvertes Tellur wird von gasförmigem Chlor nur langsam angegriffen, wenigstens ist das Eintreten der Reaction gar zu unsicher, als dass man sich darauf bei calorimetrischen Versuchen verlassen könnte. Da aber metallisches Tellur mit grosser Heftigkeit von Schwefelchlorür, S_2Cl_2, chlorirt wird, so genügt die Zugabe einer geringen Menge Schwefel, um den Process einzuleiten und ihn ganz regelmässig zu Ende zu führen. In dem ersten Versuche wurde 0,114 Grm. Schwefel benutzt, was 0,05 mal das Gewicht des Tellurs ausmachte; im zweiten Versuche wurde das Gewicht des Schwefels auf 0,010 Grm. oder 0,003 mal desjenigen des Tellurs herabgesetzt. Die Wirkung des Schwefels scheint demnach eine sehr intensive zu sein, was in der stetigen Regenerirung des Schwefelchlorürs seine Erklärung findet. Ist die Vereinigung von Tellur mit Chlor durch Schwefel eingeleitet, so findet die Chlorirung des Tellurs sehr rasch statt; das Chlor wird vollständig absorbirt, bis die Absorption fast plötzlich aufhört; das Tellur ist dann fast gänzlich in pulverförmiges weisses Tellurchlorid übergegangen, und nur geringe Mengen von Tellur entziehen sich der Reaction, indem sie von dem Chlorid gegen die Einwirkung des Chlors geschützt werden. Das zu chlorirende Tellur wird auf Glaswolle ruhend in dem erweiterten Theile des einen Schenkels der U-förmigen Röhre angebracht.

Selbstverständlich wird die Wärmetönung der Reaction aus dem Gewichte des vom Tellur absorbirten Chlors berechnet. In der folgenden Tabelle bezeichnet

s das Gewicht des benutzten Tellurs in Grammen;
s_1 das Gewicht des benutzten Schwefels in Grammen;
v_2 die ganze absorbirte Chlormenge in Grammen;
v_1 das zur Bildung von S_2Cl_2 verbrauchte Gewicht des Chlors;
v das zur Bildung von $TeCl_4$ verbrauchte Gewicht des Chlors;
r_2 die totale Wärmeentwicklung der Reaction;

r_1 den auf die Bildung von Schwefelchlorür kommenden Antheil desselben;
r die Wärmeentwicklung aus der Bildung des Tellurchlorids;
R die Bildungswärme eines Molecüls $TeCl_4$.

Da ein Gramm Schwefel bei der Bildung von Schwefelchlorür 223ᶜ entwickelt (siehe Seite 310) und 1,11 Grm. Chlor verbraucht wird, so ist

$$r_1 = 223^c \,.\, s_1 \qquad v_1 = 1{,}11 \,.\, s_1$$
$$r = r_2 - 223^c \,.\, s_1 \qquad v = v_2 - 1{,}11 \,.\, s_1.$$

Da ferner der Wasserwerth des Calorimeters 911,5 Grm. ist, so wird

$$r_2 = 911{,}5\,(t_b - t_a)$$

und folglich die Wärmetönung für die Bildung von 1 Molecül $TeCl_4$:

$$R = \frac{4 \,.\, 35{,}457}{v_2 - 1{,}11\, s_1}\left[911{,}5\,(t_b - t_a) - 223 \,.\, s_1\right].$$

(Te, Cl^4)

No.	934	935	936
s	2,261gr	3,530gr	3,433gr
s_1	0,114	0,010	0,023
v_2	2,106gr	3,363gr	3,770gr
v_1	0,125	0,011	0,025
v	1,981	3,352	3,745
T	18,2°	19,1°	19,4°
t_a	17,242	17,927	17,840
t_b	18,455	19,926	20,099
r_2	1105,6ᶜ	1822,1ᶜ	2059,1ᶜ
r_1	25,4	2,2	5,1
r	1080,2	1819,9	2054,0
R	77337ᶜ	77005ᶜ	77790ᶜ

Der Mittelwerth der drei Versuche ist 77377ᶜ, oder metallisches Tellur und gasförmiges Chlor verbinden

sich zu Tellurchlorid, $TeCl_4$, unter einer Wärmeentwicklung von

$$(Te, Cl^4) = 77377^c.$$

2. Zersetzung von Tellurchlorid durch Wasser.

Sublimirtes Tellurchlorid wurde in Wasser gelöst; es zersetzte sich schnell und bildete einen Niederschlag von telluriger Säure, welche doch noch eine geringe Menge Tellurchlorid zurückhalten konnte. Die entstandene Lösung wurde deshalb auf Chlorwasserstoffsäure titrirt, um die Grösse der Zersetzung zu bestimmen. Die folgende Tabelle enthält die Versuchsdaten, s ist wie vorher das Gewicht des benutzten Chlorids, der Wasserwerth des Calorimeters ist 908 Grm., und man findet die Wärmetönung R' aus der Formel

$$R' = 908\,(t_b - t_a)\,\frac{269,8}{s}.$$

$(Te\,Cl^4 : Aq)$

No.	s	T	t_a	t_b	R'	R
937	11,069^gr	19,0°	18,133°	19,025°	19741^c	20345^c
938	11,631	19,0	18,160	19,100	19799	

Um die Grösse der Zersetzung zu bestimmen, titrirte ich die vom Niederschlag filtrirte Flüssigkeit, die nach der Zersetzung ein Gewicht von 1824 Grm. hatte, mit einer Natronlösung, dessen Molecül 3640 Grm. war, und 100,48 Grm. jener Lösung neutralisirten 65,58 Grm. der letzteren. Auf 1 Molecül $TeCl_4$ betrug demnach die gebildete Menge Chlorwasserstoffsäure:

$$\frac{65,58}{100,48} \cdot \frac{269,8}{22,70} \cdot \frac{1824}{3640} = 3,887 \text{ Molecüle.}$$

Die vollständige Zersetzung würde 4 Molecüle HCl gegeben haben, folglich sind auf 1 Molecül $TeCl_4$ 0,028 Molecül unzersetzt geblieben. Bei der völligen Zersetzung würde die Wärmetönung

$$R = \frac{4}{3,887}\,R'$$

ausgemacht haben.

Das Resultat ist demnach, dass die völlige Zersetzung ron Tellurchlorid durch Wasser in tellurige Säure und eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure eine Wärmetönung von

$$(Te\,Cl^4 : Aq) = 20345^c$$

aufzuweisen hat. Aus dieser Grösse und der Bildungswärme des Tellurchlorids lässt sich die Bildungswärme der tellurigen Säure berechnen, wie ich oben (Seite 276) gezeigt habe.

VI.

Phosphorchlorür und Phosphorchlorid.

Die Chlorverbindungen des Phosphors werden durch Wasser unter Bildung der entsprechenden Säuren zersetzt; da nun die Bildungswärme sowohl der phosphorigen Säure als der Phosphorsäure nach meinen Untersuchungen bekannt ist, so wird eine mit hinlänglicher Genauigkeit durchgeführte Messung der Zersetzungs- oder Lösungswärme der Chlorverbindungen genügende Auskunft über die Bildungswärme derselben geben. Meine schon seit langer Zeit bekannten Versuche haben zu den folgenden Resultaten geführt.

---

1. Lösungswärme der Chloride des Phosphors.

Phosphorchlorür, PCl_3, wird vollständig, aber etwas langsam, vom Wasser zersetzt, und die Temperaturbeobachtungen müssen deshalb so lange fortgesetzt werden, bis die Abkühlung des Calorimeters constant wird. Das Calorimeter enthielt 900 Grm. Wasser; sein Wasserwerth war 909,7 Grm. Das Gewicht des zum Wasser hinzugefügten Phosphorchlorürs ist in der Tabelle mit s bezeichnet. Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = 909{,}7\,(t_b - t_a)\,\frac{137{,}5}{s},$$

wo 137,5 das Moleculargewicht des Phosphorchlorürs ist.

$(P\,Cl^3 : Aq)$

No.	s	T	t_a	t_b	R
939	6,096gr	18,1°	16,645°	19,815°	65030c
940	7,714	18,6	16,555	20,579	65250

Der Mittelwerth ist 65140c. Aus demselben wird nun die Bildungswärme des Phosphorchlorürs in folgender Art berechnet:

$$-(P, Cl^3) - 3(H^2, O) + (P, O^3, H^3, Aq) + 3(H, Cl, Aq) = R$$
$$-(P, Cl^3) - 205080^c + \quad 227570^c \quad + \quad 117945^c \quad = 65140^c$$

Die in der zweiten Linie angegebenen Zahlen folgen aus meinen Untersuchungen (vgl. Seite 225), und demnach ist

$$(P, Cl^3) = 75295^c.$$

Phosphorchlorid, PCl_5, wird leicht vom Wasser zersetzt, aber die Reaction ist eine sehr energische, weil das Chlorid als fester und lockerer Körper gleich vollständig mit dem Wasser in Berührung kommt; regelmässiger geht die Zersetzung vor sich, wenn man das Chlorid in eine dünnwandige Glasröhre hineinpresst und dieselbe ins Wasser des Calorimeters taucht. Die vollständige Zersetzung erfordert aber jedenfalls längere Zeit, was die genaue Bestimmung der Endtemperatur erschwert.

In den folgenden Versuchen ist der Wasserwerth des Calorimeters 707 Grm.; s bezeichnet das Gewicht des Phosphorchlorids in Grammen; die übrigen Bezeichnungen haben dieselbe Bedeutung wie vorher. Man findet

$$R = 707\,(t_b - t_a)\,\frac{208,5}{s},$$

wo 208,5 Grm. das Moleculargewicht des Phosphorchlorids ist.

$(P\,Cl^5 : Aq)$

No.	s	T	t_a	t_b	R
941	4,19gr	19,2°	18,990°	22,495°	123370c
942	4,32	19,0	18,990	22,610	123510

Aus der Reactionswärme R findet man in bekannter Weise die Bildungswärme des Phosphorchlorids, nämlich

$$-(P,Cl^5) - 4(H^2,O) + (P,O^4,H^3,Aq) + 5(H,Cl,Aq) = R$$
$$-(P,Cl^5) - 273440^c + 305290^c + 196575^c = 123440^c,$$

und folglich

$$(P,Cl^5) = 104985^c.$$

---

2. Bildung von Phosphorchlorid aus Phosphorchlorür und Chlor.

Aus der Bildungswärme des Chlorids und des Chlorürs folgt durch Subtraction die Wärmetönung, welche der Reaction von Chlor auf Phosphorchlorür entspricht. Nach den gefundenen Werthen sollte

$$(PCl^3, Cl^2) = 104985^c - 75295^c = 29690^c$$

sein. Da aber die Messung der Lösungswärme der Chloride des Phosphors, besonders derjenigen des Pentachlorids, mit einiger Schwierigkeit verbunden ist, weil die vollständige Lösung dieser Körper nur langsam stattfindet, und das Resultat demnach leicht weniger genau ausgefallen sein konnte, so habe ich dieselbe durch die direkte Bestimmung der Wärmetönung bei der Reaction von Chlor auf Phosphorchlorür ermittelt.

Zu dieser Untersuchung diente derselbe Apparat wie bei der Bestimmung der Bildungswärme der Chlorverbindungen des Schwefels und Selens (vgl. Seite 305). Die U-förmige Röhre enthielt etwa 8 Grm. Phosphorchlorür, welches durch trocknes, sauerstofffreies Chlor in Chlorid verwandelt wurde. Die Reaction geht sehr leicht vor sich, da die Absorption von Chlor vollständig ist, und im Laufe einiger Minuten wird das Chlorür fast vollständig in Chlorid verwandelt; der Versuch wird unterbrochen, wenn die Röhre fast ganz vom Chlorid verstopft ist und nicht mehr den Durchgang des Chlors gestattet. Die Röhre wird vor und nach jedem Versuche gewogen, um das Gewicht des absorbirten Chlors kennen zu lernen; dasselbe ist in der Tabelle mit v bezeichnet und betrug durchschnittlich in jedem Versuche 3,5 Grm. Die Constanten sind dieselben wie Seite 306, und das Resultat folgt aus der Formel

$$R = 911{,}5\,(t_b - t_a)\,\frac{70{,}914}{v},$$

wo 70,914 das Moleculargewicht des Chlors ist.

(PCl^3, Cl^2)

No.	v	g	T	t_a	t_b	R
943	3,346gr	8m	19,6°	18,368°	19,910°	29788c
944	3,761	8	19,0	18,433	20,155	29596

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 29692c und stimmt also ganz mit dem oben aus der Lösungswärme der beiden Chloride abgeleiteten Werthe, 29690c, überein; die vollständige Gleichheit der beiden Werthe ist selbstverständlich nur ein Zufall, aber jedenfalls bürgt die neue direkte Messung dafür, dass die vor etwa 10—12 Jahren ausgeführte Messung der Lösungswärme der beiden Chloride als genau zu betrachten ist.

Die vorliegende Untersuchung führt zu folgenden Resultaten:

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(P, Cl^3)	75300c	Bildungswärme der Chloride.
(P, Cl^5)	104990	
(PCl^3, Cl^2)	29690	Bildung von Chlorid aus Chlorür.
$(PCl^3 : Aq)$	65140	Lösungswärme der Chloride.
$(PCl^5 : Aq)$	123440	

VII.

Phosphoroxychlorid, $POCl_3$.

Um die Bildungswärme des Phosphoroxychlorids zu erhalten, genügt es, die Wärmetönung bei der Zersetzung desselben durch Wasser zu messen. Dies ist durch die folgenden Versuche geschehen, welche ganz in derselben Weise wie die Versuche mit Selenchlorid durchgeführt sind. Die Constanten sind dieselben, demnach ist

$$R = 908\,(t_b - t_a)\,\frac{153,37}{s},$$

wo s das Gewicht des Phosphoroxychlorids bedeutet.

$(PO\,Cl^3:Aq)$

No.	s	T	t_a	t_b	R
945	7,960gr	18,7°	15,465°	19,604°	72408c
946	6,420	18,5	16,460	19,777	71946
947	6,359	18,7	16,540	19,838	72218

Die Lösungswärme des Phosphoroxychlorids ist also

$$(PO\,Cl^3:Aq) = 72191^c,$$

und findet man aus derselben die Bildungswärme nach der Formel:

$$-(P,Cl^3,O) - 3(H^2,O) + (P,O^4,H^3,Aq) + 3(Cl,H,Aq) = 72191^c,$$
$$-(P,Cl^3,O) - 205080^c + 305290^c + 117945^c = 72191^c,$$

indem sich bei der Zersetzung des Oxychlorids wässrige Lösungen von Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure bilden; folglich wird

$$(P,Cl^3,O) = 145964^c.$$

Da die Bildungswärme des Phosphorchlorürs 75300c ist, so erhält man für die Bildung des Oxychlorids aus dem Chlorür durch Oxydation:

$$(P\,Cl^3,O) = 70664^c,$$

während wir oben für die Bildung des Chlorids aus dem Chlorür

$$(P\,Cl^3,Cl^2) = 29692^c$$

fanden; das Sauerstoffatom giebt demnach eine um 40970c grössere Wärmetönung als das Chlormolecül.

Die Wärmetönung bei der Bildung des Oxychlorids aus dem Chlorid durch 1 Molecül Wasser wird aus der folgenden Formel berechnet:

$$(P\,Cl^5:H^2O) = -(P,Cl^5) - (H^2,O) + (P,Cl^3,O) + 2(H,Cl)$$
$$16610^c = -104990^c - 68360^c + 145960^c + 44000^c;$$

sie beträgt demnach 16610c, und die Produkte sind Oxychlorid und Chlorwasserstoffgas.

In gleicher Weise findet man die Wärmetönung für die Reaction von 3 Molecül H_2O auf 1 Molecül $PO\,Cl_3$, wenn Phosphorsäurehydrat und Chlorwasserstoffgas resultiren, durch die Formel

$$(PO\,Cl^3:3H^2O) = -(P,O,Cl^3) - 3(H^2,O) + (P,O^4,H^3) + 3(H,Cl)$$
$$15040^c = -145960^c - 205080^c + 300080^c + 66000^c.$$

Hier ist die entstandene Phosphorsäure als flüssiger Körper in Rechnung gebracht; für krystallisirte Säure würde die Reactionswärme um 2520^c zunehmen. Aus diesen Zahlen folgt nun, dass bei der Zersetzung von 1 Molecül Phosphorchlorid, PCl_5, durch Wasser das erste Molecül Wasser eine Reactionswärme aufzuweisen hat von 16610^c, wobei Phosphoroxychlorid gebildet wird, die nächsten drei Molecüle Wasser zusammen dagegen nur 15040^c, indem Phosphorsäurehydrat entsteht; in beiden Fällen wird Chlorwasserstoff als Gas frei. Die völlige Zersetzung des Phosphorchlorids giebt demnach nur 31650^c, während die Lösungswärme des Chlorids 123440^c, also etwa 4 Mal so viel beträgt; der ganze Unterschied von 91790^c stammt aus der Lösung der entstandenen Körper in Wasser, von welchen die 5 Molecüle Chlorwasserstoff allein 86600^c hervorbringen.

VIII.

Arsenchlorür.

1. Zersetzung von Arsenchlorür durch Wasser.

Arsenchlorür zersetzt sich leicht und schnell beim Auflösen in Wasser unter Bildung von arseniger Säure und Chlorwasserstoffsäure. Die Bildungswärme dieser beiden Körper ist nach meinen Untersuchungen bekannt, und fehlt nur eine Messung der Wärmetönung bei der Zersetzung von Arsenchlorür durch Wasser, um zur Bildungswärme des letzteren zu gelangen. In der folgenden Tabelle bezeichnet s das Gewicht des gelösten Arsenchlorürs in Grammen; der Wasserwerth des Calorimeters ist 808 Grm., und die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$R = 808\,(t_b - t_a)\,\frac{181{,}5}{s},$$

wo 181,5 das Moleculargewicht des Arsenchlorürs ist.

$(As\,Cl^3 : Aq)$

No.	s	T	t_a	t_b	R
948	8,770gr	18,0°	17,745°	18,800°	17640c
949	9,205	18,0	17,705	18,805	17526

Die Zersetzung des Arsenchlorürs durch Wasser entwickelt demnach 17583c für 1 Molecül $As\,Cl_3$. Die Reaction für 2 Molecüle Arsenchlorür ist:

$$2\,As\,Cl_3 + 3\,H_2\,O + Aq = As_2\,O_3\,Aq + 6\,HCl\,Aq + 2\,R$$

und folglich wird:

$$(As, Cl^3) = \tfrac{1}{2}(As^2, O^3, Aq) + 3\,(H, Cl, Aq) - \tfrac{3}{2}\,(H^2, O) - R.$$
$$71307^c = \tfrac{1}{2}\,.\,146970^c + 3\,.\,39315^c - \tfrac{3}{2}\,.\,68360^c - 17583^c.$$

Die zweite Linie enthält die den Reactionen der ersten Linie entsprechenden Wärmemengen (vgl. Seite 20, 52 und 232), und die Bildungswärme des Arsenchlorürs ist demnach:

$$(As, Cl^3) = 71307^c.$$

---

2. Direkte Bildung von Arsenchlorür.

Die oben gefundene Bildungswärme des Arsenchlorürs stützt sich auf diejenige der arsenigen Säure, welche ihrerseits aus derjenigen des Bromwasserstoffs und der Jodsäure abgeleitet ist (siehe Seite 228 ff.). Eine Ungenauigkeit in der Bestimmung der letzteren Werthe würde demnach die Bildungswärme des Arsenchlorürs beeinflussen. Ueber die Genauigkeit der für die Jodsäure gefundenen Zahl kann kein Zweifel sein, da ich sie nach zwei ganz verschiedenen Methoden mit übereinstimmenden Resultaten bestimmt habe. Dagegen habe ich die Bildungswärme des Bromwasserstoffs nur nach einer Methode gemessen, und Herr Berthelot, der die Genauigkeit meiner Zahl bezweifelt, giebt für diesen Werth eine um 1060c grössere Zahl, deren Benutzung die gefundene Bildungswärme des Arsenchlorürs um 5300c ändern würde. Zur Beseitigung jeden Zweifels habe ich jetzt die Bildungswärme des Arsenchlorürs direkt gemessen, indem ich metallisches Arsen

und trocknes Chlorgas auf einander reagiren liess. Ich benutzte hierzu denselben Apparat, der zur Untersuchung der Bildungswärme des Schwefelchlorürs und anderer Chlorverbindungen der Metalloide gedient hatte (vgl. Seite 305).

Die experimentellen Daten sind in der folgenden Tabelle enthalten, und zwar bezeichnet wie vorher

v das Gewicht des absorbirten Chlors in Grammen;
g die Dauer des Versuches in Minuten u. s. w.

Die Constanten und die Formel für die Berechnung der Versuche sind dieselben wie vorher, also

$$R = 911{,}5\,(t_b - t_a)\,\frac{3\ .\ 35{,}457}{v}.$$

(As, Cl^3)

No.	v	g	T	t_a	t_b	R
950	4,040^gr	6^m	18,0°	16,760°	19,735°	71398^c
951	4,141	5	18,0	15,912	18,967	71528

Der Mittelwerth der beiden Versuche, in welchen 8,181 Grm. Chlor absorbirt wurden, ist demnach:

$$(As, Cl^3) = 71463^c.$$

Dieser Werth ist als Resultat der direkten Messung der Bildungswärme durchaus unabhängig von der Genauigkeit anderer thermochemischen Werthbestimmungen. Derselbe stimmt aber bis auf 156^c oder etwa 2 Promille mit der oben auf indirektem Wege gefundenen Zahl 71307^c überein, wodurch erstens eine Bürgschaft für die Genauigkeit der gefundenen Bildungswärme, zweitens aber auch eine Controle für die Genauigkeit der zur Berechnung der Bildungswärme der arsenigen Säure benutzten Fundamentalwerthe, in unserem Fall für die Bildungswärme des Bromwasserstoffs, erhalten wird. Wäre die von Herrn Berthelot angegebene Bildungswärme für den Bromwasserstoff richtig, so würde die aus der Zersetzung des Arsenchlorürs durch Wasser abgeleitete Bildungswärme nur den Werth 66007^c erreicht haben, d. h. etwa 7 Procent weniger, als aus

der direkten Messung folgt, während meine Bestimmung der Bildungswärme des Bromwasserstoffs genau zu demselben Werthe für die Bildungswärme des Arsenchlorürs als die direkte Messung führt. Herrn Berthelot's Angabe der Bildungswärme des Bromwasserstoffs ist also um etwa 1060^c zu hoch.

IX.

Antimonchlorür und Antimonchlorid.

1. Direkte Bildung von Antimonchlorür.

Antimon verbindet sich leicht direkt mit Chlor und bildet, je nachdem ein Ueberschuss des ersteren oder des letzteren Körpers zugegen ist, entweder Chlorür oder Chlorid, d. h. $Sb Cl_3$ oder $Sb Cl_5$. Da die drei ersten Chloratome mit weit grösserer Wärmeentwicklung als die zwei letzten aufgenommen werden, so wird man eine höchst ungenaue Zahl für die Wärmeentwicklung bei der Bildung des Chlorürs erhalten, wenn man nicht die partielle Bildung des Chlorids verhindert. Nun setzt sich aber Antimonchlorid bei Berührung mit metallischem Antimon leicht und mit sehr beträchtlicher Wärmeentwicklung zu Chlorür um, und so kann die Bildung des Chlorids dadurch umgangen werden, dass dem zu chlorirenden Metall feines Antimonpulver zugesetzt wird, das mit dem Chlorid sich gleich umsetzen kann. In dieser Weise wurden die folgenden Versuche durchgeführt. Der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters war in den Versuchen etwas verschieden und ist als A in der Tabelle notirt; sonst sind die Bezeichnungen dieselben wie vorher. Aus dem Gewichte des absorbirten Chlors, v, berechnet man die Wärmetönung für 1 Molecül $Sb Cl_3$ aus der Formel:

$$R = \frac{3\ .\ 35{,}457}{v}(t_b - t_a)\,A.$$

(Sb, Cl³)

No.	v	g	A	T	t_a	t_b	R
952	2,967gr	8m	973,7gr	18,3°	16,855°	19,480°	91634c
953	2,700	7	974,2	18,0	16,910	19,285	91152
954	1,196	5	877,5	17,0	16,185	17,350	90920
955	1,464	7	911,5	19,2	17,858	19,245	91858

Der Mittelwerth dieser Versuche,

$$(Sb, Cl^3) = 91390^c,$$

ist die Bildungswärme des Antimonchlorürs.

---

2. Bildung des Antimonchlorids aus dem Chlorür.

Der Unterschied zwischen der Bildungswärme des Antimonchlorids und des Chlorürs lässt sich sehr leicht dadurch ermitteln, dass man Chlor auf reines Chlorür einwirken lässt. Die Absorption von Chlor geht sehr leicht von statten und geschah in dem öfters besprochenen Apparate. Das benutzte Antimonchlorür war ganz wasserfrei und krystallisirt; es wurde grob gepulvert dem Chlorgas ausgesetzt. Aus den in der folgenden Tabelle enthaltenen Daten wird die Wärmetönung aus der Formel

$$(Sb\,Cl^3, Cl^2) = R = \frac{2 \,.\, 35{,}457}{v}(t_b - t_a)\,911{,}5,$$

wo 911,5 den Wasserwerth des Calorimeters darstellt, berechnet.

(Sb Cl³, Cl²)

No.	v	g	T	t_a	t_b	R
956	2,577gr	7,5m	19,3°	18,540°	19,080°	13545c
957	4,843	10	18,3	17,605	18,610	13414

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist

$$(Sb\,Cl^3, Cl^2) = 13480^c.$$

Da wir oben für die Bildungswärme des Antimonchlorürs 91390c fanden, und da

$$(Sb, Cl^3) + (Sb Cl^3, Cl^2) = (Sb, Cl^5)$$

ist, so wird die Bildungswärme des Antimonchlorids

$$(Sb, Cl^5) = 104870^c.$$

---

3. Zersetzung der Chloride des Antimons durch Wasser.

Die Chloride des Antimons werden durch Wasser zersetzt; für das Pentachlorid ist die Zersetzung vollständig, indem sich Antimonsäurehydrat und Chlorwasserstoffsäure bilden; für das Trichlorid ist sie dagegen nur partiell, und zwar bildet sich ein Niederschlag von basischem Antimonchlorür. Der Wasserwerth beträgt in den folgenden Versuchen 908 Gramm, und ist das zersetzte Gewicht der beiden Körper mit *s* bezeichnet. Die Berechnung geschieht in beiden Fällen nach der Formel

$$R = \frac{m}{s}(t_b - t_a)\,908^c,$$

wo *m* das Moleculargewicht des gelösten Körpers bezeichnet.

$(Sb Cl^5 : Aq)$

No.	s	T	t_a	t_b	R
958	13,46gr	18,6°	17,005°	18,755°	35110c
959	13,07	18,4	17,762	19,465	35185
960	13,64	18,8	17,260	19,040	35292

Das Moleculargewicht für $Sb Cl_5$ ist gleich 297,4 gesetzt; der Mittelwerth der Resultate ist abgerundet:

$$(Sb Cl^5 : Aq) = 35200^c.$$

Aus dieser Grösse und der Bildungswärme des Pentachlorids lässt sich die Bildungswärme des Antimonsäurehydrats berechnen (vgl. Seite 242).

Die Zersetzung des Antimonchlorürs durch Wasser ist nur eine partielle, und wurde daher die Grösse derselben in der Weise bestimmt, dass nach beendetem Versuche die Flüssigkeit vom Niederschlage getrennt und mit einer Natronlösung, deren Concentration $Na O H Aq = 3600$ Cubikcentimeter betrug, titrirt wurde;

das Volumen der zur Neutralisation der ganzen Flüssigkeit nöthigen Natronlösung ist in der Tabelle mit *n*, die daraus berechnete aus einem Molecül $Sb\,Cl_3$ gebildete Anzahl Molecüle $H\,Cl$ ist mit *m* bezeichnet.

($Sb\,Cl^3$: Aq)

No.	*s*	*T*	t_a	t_b	*R'*	*n*	*m*
961	14,01gr	18,7°	18,120°	18,702°	8543c	540cc	2,425
962	12,84	18,7	18,460	19,010	8809	529	2,592
963	27,12	19,4	18,030	19,145	8456	1023	2,373

Das benutzte Antimonchlorür war durch Destillation von Pentachlorid mit überschüssigem Antimon bereitet und durchaus rein; es wurde geschmolzen in einen trocknen Mörser ausgegossen, nach dem Erstarren zu einem feinen Pulver gerieben und dann in geschlossenen Röhren gewogen. Die Grösse der Zersetzung entspricht ziemlich nahe der Bildung der Verbindung $Sb_4\,O_5\,Cl_2$, welche 2,5 Molecüle $H\,Cl$ in der Lösung verlangt, während 2,37 bis 2,59 gefunden wurden. Um nun die Wärmetönung für eine vollständige Zersetzung des Trichlorids in Antimonoxyd zu erhalten, wurde der Niederschlag des Versuches No. 963 von der Flüssigkeit auf dem Saugefilter getrennt und mit Wasser ausgewaschen; alsdann mit so viel Wasser versetzt, dass das totale Gewicht des Wassers 450 Grm. ausmachte; dieses Gemenge wurde in den unteren Behälter des Mischungscalorimeters gebracht, während der obere Behälter mit $\frac{1}{12}$ Molecül oder 303 Grm. einer Natronlösung von der Concentration $Na\,O\,H\,Aq = 3640$ Grm. beschickt wurde. Nach Ablesung der Temperaturen wurden die Flüssigkeiten gemischt; das Natronhydrat entzieht dem Oxychlorür Chlorwasserstoffsäure, und die Menge derselben wurde nach Beendigung des Versuches durch Titrirung der filtrirten Lösung bestimmt. Die Lösung enthielt vor der Reaction, wie schon erwähnt, 0,0833 Molecül $Na\,O\,H\,Aq$, nach dem Versuche nur 0,0382, hatte also dem Oxychlorid des Antimons 0,0451 Molecül $H\,Cl$ entnommen. Die entsprechende Wärmeentwicklung geht aus der folgenden Tabelle hervor.

No.	T	t_a	t_b	t_c	r
964	19,9°	19,153°	19,500°	20,040°	513ᶜ

Die Wärmetönung r wird nach der Formel

$$r = 300\,(t_c - t_a) + (450 + 8)\,(t_c - t_b)$$

berechnet; dieselbe entspricht 0,0451 Mol. neutralisirtem Natronhydrat, demnach erhalten wir auf 1 Molecül 11377ᶜ. Diese Grösse ist aber der Unterschied zwischen der Neutralisationswärme für 1 Molecül Natronlösung, oder 13745ᶜ, und der Wärmetönung bei der Reaction eines Molecüls $H\,Cl\,Aq$ auf 2 Molecüle $Sb\,O_3\,H_3$, wodurch das besprochene Oxychlorür gebildet wird. Man findet demnach

$$(2\,Sb\,O^3\,H^3, H\,Cl\,Aq) = 2368^c;$$

d. h. die Reaction der verdünnten Chlorwasserstoffsäure auf Antimonoxydhydrat ist von einer geringen Wärmeentwicklung, welche den sehr schwachen basischen Eigenschaften dieses Körpers entspricht, begleitet.

Die völlige Zersetzung eines Molecüls $Sb\,Cl_3$ erfordert demnach zur Entfernung des letzten halben Atom Chlors eine Wärmemenge von 1184ᶜ, während die ersten 2,5 Atome Chlor unter Wärmeentwicklung durch die Reaction des Wassers gegen Hydroxyl ausgetauscht werden.

Aus der Wärmetönung der Versuche No. 961 und 963, in welchen die Zersetzung weniger als 2,5 Atome entfernte, findet man die Wärmetönung der völligen Zersetzung, unter Bildung von $Sb\,O_3\,H_3$ und 3 Molecüle $H\,Cl\,Aq$, durch die Formel

$$R = \frac{2{,}5}{m}\,R' + 1184^c.$$

Im Versuche No. 962 ist die Zersetzung bis auf 2,592 Atome Chlor ausgedehnt, und nach diesem Versuche wird

$$R = R' + 0{,}408 \,.\, 2368^c.$$

Die 3 Versuche führen demnach zu folgenden Werthen für die vollständige Zersetzung:

No. 961	962	963	Mittelwerth
7623	7842	7723	7730ᶜ,

und da die Wärmetönung bei der partiellen Zersetzung um 1184ᶜ grösser ist, so erhalten wir als Endresultate:

$(Sb\,Cl^3 : Aq) = \begin{cases} 7730^c & \text{völlige Zersetzung: Bildung von } Sb\,O_3\,H_3. \\ 8910 & \text{partielle Zersetzung: Bildung von } Sb_4\,O_5\,Cl_2. \end{cases}$

Die partielle Zersetzung giebt demnach eine stärkere Wärmeentwicklung als die vollständige, und darin ist sehr wahrscheinlich die Ursache zu suchen dafür, dass das Antimonchlorür nicht ganz durch Wasser zersetzt wird; die Zersetzung hört wahrscheinlich beim Erreichen des Maximums der Wärmetönung auf, da wo eine fernere Zersetzung nur unter Wärmeaufwand stattfinden könnte. Diese Erscheinung werden wir beim Wismuthchlorür noch ausgeprägter wiederfinden (vgl. Seite 337).

Die Untersuchungen über die Chlorverbindungen des Antimons haben also folgende Werthe gegeben:

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(Sb, Cl^3)	91390^c	
(Sb, Cl^5)	104870	
$(Sb\,Cl^3, Cl^2)$	13480	
$(Sb\,Cl^3 : Aq)$	{ 7730	Völlige Zersetzung (s. oben).
	{ 8910	Partielle Zersetzung (s. oben).
$(Sb\,Cl^5 : Aq)$	35200	Völlige Zersetzung.

Beachtenswerth ist die geringe Wärmeentwicklung von 13480^c, mit welcher die beiden Chloratome des Pentachlorids aufgenommen werden; denn darin ist die Ursache der energisch chlorirenden Eigenschaft des Antimonchlorids zu suchen.

X.

Wismuthchlorür und Wismuthoxychlorür.

1. Direkte Bildung von Wismuthchlorür.

Metallisches Wismuth entzündet sich selbst in fein gepulvertem Zustande nicht oder wenigstens höchst unsicher im Chlorgase; sobald aber eine ganz geringe Menge Antimon zugegen ist, wird die Reaction zwischen Wismuth und Chlor sogleich eintreten, und die Chlorirung des Wismuths geht dann regelmässig zu Ende. Das Gewicht des Antimons, welches auf das Wismuthpulver gelegt wird, und zwar an der Eintrittsstelle des Chlors, kann weniger als ½ Procent des Wismuths betragen. Wie wir sehen werden, geben Antimon und Wismuth fast gleich grosse Wärmeentwicklung für gleich grosse Chlormengen, und somit übt die Gegenwart der geringen Antimonmenge keinen Einfluss aufs Resultat.

Der schon öfters besprochene Apparat wurde auch hier benutzt; das Metall darf nicht in zu compacten Schichten angewandt werden, sondern wird am besten auf Glaswolle vertheilt dem Chlorstrome ausgesetzt, weil sonst bei der starken Hitze der Chlorirung das Metall leicht schmilzt und das Glasrohr zerstört. Zu jedem Versuche wurde etwa 5 Grm. reines Wismuth benutzt. Die Bezeichnungen in der folgenden Tabelle und die Berechnung der Resultate sind dieselben wie vorher (vgl. Seite 306). Der Wasserwerth ist 911,5 Gramm, und v ist das Gewicht des absorbirten Chlors.

(Bi, Cl^3)

No.	v	g	T	t_a	t_b	R
965	2,023gr	12m	19,6°	18,410°	20,291°	90150c
966	3,141	10	19,6	18,100	21,042	90814
967	2,562	13	18,9	16,900	19,315	91394
968	2,678	14	19,2	17,360	19,850	90150

Der Mittelwerth dieser Versuche ist

$$(Bi, Cl^3) = 90630^c,$$

der dem entsprechenden des Antimons, 91390^c, sehr nahe liegt, dagegen weit von dem des Arsens, 71460^c, entfernt ist.

---

2. Zersetzung des Wismuthchlorürs durch Wasser zu Oxychlorür, Bi O Cl.

Sublimirtes und feingepulvertes Wismuthchlorür wurde durch Wasser zersetzt. Die Wassermenge war 900, der Wasserwerth 908 Grm.; das Gewicht des Chlorürs ist in der Tabelle mit *s* bezeichnet. Die entstandene Lösung von Chlorwasserstoffsäure wurde titrirt, und es zeigte sich dabei, dass 1,970 Molecül H Cl auf 1 Molecül $Bi Cl_3$ gebildet war. Die Zersetzung entsprach also sehr nahe der Bildung von Bi O Cl, wodurch 2 Molecüle H Cl entstanden sein würden. Die Wärmetönung, für die Bildung dieses Körpers berechnet, wird dann:

$$R = \frac{2}{1,97} R' = 908\,(t_b - t_a)\,\frac{316,4}{s} \cdot \frac{2}{1,97}.$$

$(Bi\,Cl^3 : Aq)$

No.	s	T	t_a	t_b	R'	R
969	25,93^{gr}	19,0^0	18,250^0	18,950^0	7756^c	7826^c
970	22,50	19,0	18,000	18,600	7661	

Aus dieser Grösse kann die Bildungswärme des Oxychlorürs des Wismuths in folgender Weise berechnet werden:

$$7826^c = -(Bi, Cl^3) - (H^2, O) + (Bi, O, Cl, H^2 O) + 2\,(H, Cl, Aq);$$

die schon gefundenen Werthe führen zu dem gesuchten

$$(Bi, O, Cl, H^2 O) = 88180^c.$$

Die Bildung des Oxychlorürs aus dem Chlorür durch Substitution von O für Cl_2 würde demnach eine Wärmeabsorption von 2450^c aufzuweisen haben.

---

3. Bildung des Oxychlorürs aus dem Wismuthoxydhydrat und Chlorwasserstoffsäure.

Um aus der Bildungswärme des Wismuthchlorürs diejenige des Wismuthoxydhydrats berechnen zu können, ist die Kenntniss der Wärmetönung bei der Bildung des letzteren dieser Körper aus dem ersteren wünschenswerth. Bei der Zersetzung des Chlorids durch Wasser schreitet aber die Umsetzung nicht weiter fort als zur Bildung des Oxychlorürs Bi O Cl, und selbst durch Natronlösung lässt sich dieses nicht zersetzen. Ich wählte deshalb den umgekehrten Weg und bildete das Oxychlorür durch Einwirkung von wässriger Chlorwasserstoffsäure auf Wismuthoxydhydrat.

Eine Lösung von Wismuthnitrat von bekannter Stärke wurde durch Natronhydrat in der Siedehitze zersetzt und das ausgeschiedene Wismuthoxydhydrat ausgesüsst; für jeden Versuch wurde ein solches Gewicht der Wismuthlösung zersetzt, dass das ausgeschiedene Oxyd $\frac{1}{10}$ Molecül $Bi\,O_3\,H_3$ ausmachte. Dasselbe wurde mit Wasser versetzt und in den unteren Behälter des Mischungscalorimeters gebracht; der obere wurde mit 0,0833 Molecül oder 303 Grm. einer Lösung von Chlorwasserstoffsäure beschickt. Nach beendeter Reaction zwischen den Flüssigkeiten, wodurch sich das Oxychlorid, Bi O Cl, bildete, wurde die Menge der nicht aufgenommenen Chlorwasserstoffsäure durch Titrirung der Lösung gemessen; wenn die Menge derselben von 0,0833 Molecül abgezogen wird, so findet man die Anzahl der gebildeten Molecüle Bi O Cl, sie ist in der Tabelle mit m bezeichnet. Auf 1 Molecül Bi O Cl berechnet, wird dann die Wärmetönung:

$$R = \frac{1}{m}\,[300\,(t_b - t_a) + 458\,(t_c - t_b)].$$

$(Bi\,O^3\,H^3,\ H\,Cl\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	m	R
971	19,6°	20,300°	20,345°	21,540°	0,0697	13190c
972	19,6	20,253	20,330	21,640	0,0761	15190
973	20,4	19,820	19,270	20,820	0,0713	14160

Die speciellen Resultate differiren zwar etwas stark, aber nach der Art der Reaction ist dies wohl nicht anders zu erwarten. Der Mittelwerth

$$(Bi\,O^3\,H^3\,,H\,Cl\,Aq) = 14180^c$$

zeigt, dass die Reaction zwischen dem Wismuthoxydhydrat und der Chlorwasserstoffsäure eine recht energische ist; sie übersteigt sogar die Neutralisationswärme der Alkalien (13750°), und dürfte hierin auch der Widerstand des Oxychlorürs gegen Einwirkung der Alkalien in dieser hohen Reactionswärme zu suchen sein. Bei Versuchen, in welchen basisches Wismuthnitrat im Calorimeter mit einer Chlorwasserstoffsäure-Lösung versetzt wurde und sich theilweise in Oxychlorür umsetzte, war fast keine Wärmetönung zu beobachten. Daraus geht hervor, dass Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure gleich grosse Wärmetönung bei der Reaction auf Wismuthoxydhydrat geben, was auch mit dem Verhalten dieser Säuren den Basen gegenüber im Einklang steht.

Die grosse Wärmemenge von 14180°, welche nöthig ist, um die Zersetzung des Wismuthoxychlorürs in Oxydhydrat und Chlorwasserstoffsäure zu bewirken, ist die Ursache, weshalb die Zersetzung des Wismuthchlorürs durch Wasser mit der Bildung des Oxychlorürs beendet ist; alsdann ist nämlich das Maximum der Wärmeentwicklung erreicht, und eine fernere Zersetzung würde eine Wärmeabsorption voraussetzen, die numerisch die Wärmeentwicklung der ersten Zersetzung weit übertreffen und die totale Wärmetönung negativ machen würde; denn die vollständige Zersetzung des Wismuthchlorürs in Oxydhydrat aus wässriger Chlorwasserstoffsäure würde einer Wärmetönung von

$$7826 - 14180 = -6354^c$$

entsprechen.

So haben wir denn für das Verhalten des Wismuth zum Chlor folgende Werthe erhalten:

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
$(Bi\,,Cl^3)$	90850°	Bildungswärme von $Bi\,Cl_3$
$(Bi\,,O\,,Cl\,,H^2\,O)$	88410	Bildungswärme von $Bi\,O\,Cl$
$(Bi\,Cl^3:H^2\,O\,,Aq)$	7830	partielle Zersetz.: Produkt $Bi\,O\,Cl$
$(Bi\,Cl^3:3\,H^2\,O\,,Aq)$	− 6350	totale Zersetz.: Produkt $Bi\,O_3\,H_3$
$(Bi\,O^3\,H^3\,,H\,Cl\,Aq)$	+ 14180	Bildung von $Bi\,O\,Cl$ aus $Bi\,O_3\,H_3$

XI.
Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4.

1. Calorimetrische Methode.

Keine der bis jetzt bekannten calorimetrischen Methoden ist zur Bestimmung der Bildungswärme von Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Chlor geeignet; denn Verbindungen wie Kohlenstofftetrachlorid und Perchloräthylen lassen sich nicht direkt durch Sauerstoff verbrennen, auch können sie nicht auf nassem Wege in der Art zersetzt werden, dass eine calorimetrische Messung der Zersetzungswärme möglich wäre. Dagegen sind Verbindungen von Kohlenstoff und Chlor, die gleichzeitig eine hinlängliche Menge Wasserstoff enthalten, wie Methylchlorid, Aethylenchlorid u. s. w., durch Sauerstoff verbrennbar, da sich dann Kohlensäure, Chlorwasserstoff und Wasser als Hauptbestandtheile der Verbrennung bilden. Es wird demnach genügen, wasserstofffreie oder wasserstoffärmere Verbindung mit Wasserstoff zu versetzen, um sie durch Sauerstoff verbrennbar zu machen.

Meine Methode zur Bestimmung der Bildungswärme der Chlorverbindungen des Kohlenstoffs ist somit kurz folgende: Die gasförmige oder dampfförmige Verbindung wird mit Wasserstoff gemischt und durch Sauerstoff verbrannt. Die Methode ist demnach in theoretischer Beziehung sehr einfach, aber die praktische Durchführung derselben verlangt grosse Umsicht und gute Apparate, wenn eine hinlängliche Genauigkeit erreicht werden soll, und die nach dieser Methode durchgeführten Versuche gehören gewiss zu den schwierigsten und mühevollsten, welche das Gebiet der Thermochemie aufzuweisen hat. Die folgende summarische Beschreibung der Methode genüge zur vorläufigen Orientirung.

In jedem Versuche wurde ein gleich grosses Volumen Wasserstoff benutzt; zu diesem Zwecke wurde der auf Tafel II des ersten Bandes abgebildete, daselbst Seite 27 ff. beschriebene Apparat *ABCDEFG* wieder hergestellt, doch mit etwa doppelt so grossen Gasbehältern. Der cubische Inhalt des Behälters *J* be-

trug 1762,0 Cubikcentimeter; mit Berücksichtigung der Temperatur, des Luftdruckes und der Dampfspannung findet man das auf 0° und normalen Luftdruck reducirte Volumen Wasserstoff.

Der Wasserstoff wird über den zu untersuchenden, nöthigenfalls zweckmässig erwärmten Körper geleitet, sättigt sich bei einer näher zu bestimmenden Temperatur mit den Dämpfen des Körpers und tritt ins Calorimeter ein, wo die Verbrennung durch Sauerstoff bewirkt wird; die Behälter *M* und *N* liefern den Sauerstoffstrom mit geregelter Geschwindigkeit.

Als Calorimeter diente das in diesem Bande Seite 175 und 284 beschriebene. Der Verbrennungsraum enthielt 10 Gramm Wasser zur Absorption des sich bildenden Chlorwasserstoffs; das Calorimeter selbst war mit 2890 Grm. Wasser gefüllt; der ganze Wasserwerth war 2957,4 Grm. Die Verbrennungsprodukte sind Kohlensäure, Wasser, Chlorwasserstoff und Chlor. Im Verbrennungsraume verdichtet sich das Wasser mit Ausnahme des Theiles, welcher als Dampf mit den aus dem Calorimeter austretenden Gasen fortgeführt wird; ferner wird der grösste Theil des Chlorwasserstoffs vom Wasser des Verbrennungsraumes absorbirt, und derselbe wird nach Beendigung des Versuches durch Ausspülen des Verbrennungsraumes und des spiralförmigen Ableitungsrohres erhalten und dann quantitativ bestimmt.

Die aus dem Calorimeter tretenden Gase gehen erst durch eine Lösung von Jodkalium, welche Chlor nebst dem geringen Rest des Chlorwasserstoffs absorbirt, und werden alsdann durch pulverförmiges Jodkalium filtrirt, wodurch der durch die Verbrennung entstehende Nebel völlig zurückgehalten wird. Nach beendetem Versuche wird dieser Theil des Absorptionsapparates ausgespült, die absorbirte Chlormenge durch unterschwefligsaures Natron und der Chlorwasserstoff durch Titrirung der so entfärbten Flüssigkeit gemessen. Man findet in dieser Weise die gesammte, dem verbrannten Körper entsprechende Chlormenge.

Der Rest der Gase wird schliesslich getrocknet, durch Kalilauge und über Kalihydrat geführt und dadurch das Gewicht der gebildeten Kohlensäure bestimmt.

Jeder Versuch enthält demnach, ausser einer Messung der Verbrennungswärme, eine quantitative Analyse des verbrannten Körpers; denn aus einer Ver-

gleichung der in den Verbrennungsprodukten nachgewiesenen Mengen von Chlor und Kohlenstoff folgt die Zusammensetzung des verbrannten Körpers.

Durch zweckmässige, noch näher zu beschreibende Vorrichtungen werden die Schwankungen des Luftdruckes, welche die Strömung der Gase durch die Absorptionsapparate verursacht, völlig aufgehoben.

Um aus der beobachteten Wärmeentwicklung des Versuches die Bildungswärme des verbrannten Körpers berechnen zu können, muss die durch Verbrennung des hinzugefügten Wasserstoffs entstandene Wärme bekannt sein. Nun könnte man aus dem Volumen des Wasserstoffbehälters und der Verbrennungswärme des Wasserstoffs diese Grösse berechnen; ich habe aber vorgezogen, diese durch direkte Versuche zu messen, um mögliche Irrthümer auszuschliessen.

a. Verbrennungswärme des Wasserstoffs.

Die Versuche wurden ganz wie die ähnlichen, in Band I, Seite 36 beschriebenen durchgeführt, nur dass hier zwei Verbrennungsversuche nacheinander ohne Erneuerung des Wassers im Calorimeter angestellt wurden. Die Temperatur des Wassers war so gewählt, dass sie nach Verlauf der ersten Verbrennung die neutrale Temperatur erreichte, d. h. diejenige, bei welcher die Lufttemperatur keinen Einfluss aufs Calorimeter ausübt; dieselbe liegt einige Zehntel Grade unterhalb der Lufttemperatur. In diesem Zustande beharrte das Calorimeter während der 4 Minuten, welche zur zweiten Füllung des Wasserstoffbehälters nöthig waren, und dann wurde die Verbrennung fortgesetzt. Durch die Verbrennung der zwei Volumina Wasserstoff (3524 Cubikcentimeter) steigt die Temperatur des Calorimeters etwa um 3,3 Grad, und man erreicht so eine genauere Messung als durch den einfachen Versuch mit der halb so grossen Temperaturerhöhung. In der folgenden Tabelle bezeichnet nun

B den auf 0^{0} reducirten Luftdruck in Millimetern;

t_h die Temperatur des Wasserstoffs;

q den aus dem Luftdruck, der Dampfspannung und der Temperatur des Wasserstoffs abgeleiteten Reductionscoefficienten;

k das etwaige Volumen des im feuchten Zustande gemessenen Sauerstoffs in Litern;
T die Temperatur der Luft;
t_a diejenige des Calorimeters beim Anfang des Versuches;
t_b diejenige am Schluss der zweiten Verbrennung;
$d + \varphi$ Temperaturerhöhung des Calorimeters, berichtigt für den Einfluss der Lufttemperatur;
$A(d + \varphi)$ die entwickelte Wärmemenge, wobei $A = 2957,4$ ist;
L Berichtigung derselben, herrührend von dem Einfluss des Wasserdampfes;
R Verbrennungswärme für 2 Volumen trocknen Wasserstoffs bei 0^0 und 760 Mm. Druck.

Der Einfluss der äusseren Temperatur auf die Temperaturerhöhung des Calorimeters, φ, wird nach der Seite 286 angegebenen Formel (5) berechnet; nur für einen Versuch, No. 975, ist eine solche Berichtigung nothwendig.

Die Grösse L geht aus der folgenden Betrachtung hervor: Der zu verbrennende Wasserstoff tritt mit Wasserdämpfen bei der Temperatur t_h gesättigt ins Calorimeter ein, der Sauerstoff dagegen im trocknen Zustande. Wenn das Volumen des Wasserstoffbehälters n Molecülen Wasserstoff entspricht, und l_h die durch Condensation der in einem Molecül enthaltenen Wasserdämpfe abgegebene Wärmemenge ist, so wird dem Calorimeter in dieser Weise für je zwei Entleerungen des Behälters eine Wärmemenge von $2\,n\,.\,l_h$ zugeführt. Andererseits tritt aber der Ueberschuss des Sauerstoffs mit Wasserdämpfen bei der Temperatur des Calorimeters gesättigt aus dem Calorimeter hinaus; die hierdurch fortgeführte Wärmemenge beträgt $(s - n)\,l_c$, wenn s Molecüle Sauerstoff benutzt worden sind und l_c die latente Wärme der Dämpfe bei der Temperatur des fortgehenden Sauerstoffs bezeichnet; dieselbe nehme ich um 0,5 Grad höher an als die Durchschnittstemperatur des Calorimeters; man hat alsdann:

$$L = (s - n)\,l_c - 2\,n\,l_h. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Die L entsprechende Wärmemenge beträgt etwa 2 Promille der Verbrennungswärme.

Wenn der Wasserstoffbehälter bei 0^0 und 760 Mm. Druck n_0 Molecüle trocknen Wasserstoff fassen kann, so beträgt das für den Versuch benutzte Quantum $2\,.\,q\,.\,n_0$, wenn

$$q = \frac{B - b}{760} \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367\, t_h}$$

ist; in dieser Formel bezeichnet b die Dampfspannung bei der Temperatur t_h.

Das Resultat der Versuche ist für $2\,n_0$ Molecüle Wasserstoff berechnet und zwar nach der Formel:

$$R = \frac{(t_b - t_a + \varphi)\, 2957{,}4 + L}{q}.$$

Hier bedeutet 2957,4 den Wasserwerth des Calorimeters.

No.	974	975	976	977	978
B	747,4 Mm.	751,4 Mm.	751,6 Mm.	749,9 Mm.	749,9 Mm.
t_h	16,4°	16,75°	18,4°	19,0°	19,0°
q	0,9109	0,9139	0,9069	0,9024	0,9024
k	2,65 Ltr.	2,90 Ltr.	2,70 Ltr.	2,95 Ltr.	2,60 Ltr.
T	16,9°	19,0°	19,4°	18,8°	18,9°
t_a	14,703	16,581	17,166	16,605	16,706
t_b	18,038	19,932	20,483	19,910	20,021
$d + \varphi$	3,335	3,345	3,317	3,305	3,315
$A(d + \varphi)$	9863^c	9893^c	9810^c	9774^c	9801^c
L	— 21	— 17	— 20	— 19	— 22
$R.q$	9842^c	9876^c	9790^c	9755^c	9779^c
R	10805^c	10806^c	10795^c	10810^c	10837^c

Der Mittelwerth aus diesen fünf Versuchen ist 10810,6 und entspricht demnach der Verbrennungswärme für 2 Behälter trocknen Wasserstoff bei 0° und 760 Mm. Druck; für einen Behälter Wasserstoff ist die Wärmemenge demnach 5405^c. Ist dagegen der Wasserstoff unter dem Drucke B und der Temperatur t_h mit Wasserdampf gesättigt, so wie es in den zu besprechenden Versuchen der Fall ist, dann erhält man für die Verbrennung eines Behälters Wasserstoff die Wärmemenge:

$$q \cdot 5405^c = \frac{B - b}{760} \cdot \frac{5405}{1 + 0{,}00367\, t_h} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Da der Wasserwerth des Calorimeters stets derselbe ist, näm-

lich 2957,4 Grm., so wird diese Wärmemenge eine Temperaturerhöhung des Calorimeters um

$$\frac{5405^c}{2957,4} \cdot q = 1,8277^c . q = h \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

hervorbringen können; wir bezeichnen künftig diese Grösse mit h.

Aus der gefundenen Wärmemenge, welche ein Behälter Wasserstoff entwickelt, lässt sich die Verbrennungswärme eines Molecüls Wasserstoff berechnen. Ich habe nämlich das Volumen des Wasserstoffbehälters genau bestimmt, es ist, wie schon oben angegeben, 1762,0 Cubikcentimeter. Für den Breitegrad Kopenhagens wird bei 0° und 760 Mm. Druck 1 Molecül Wasserstoff nach den Bestimmungen Regnault's ein Volumen von 22312 Cubikcentimeter einnehmen, folglich sind 1762,0 Cubikcentimeter gleich 0,078970 Molecülen Wasserstoff. Nun ist die Verbrennungswärme für 1762,0 Cubikcentimeter Wasserstoff 5405,3^c, folglich wird:

$$(H^2, O) = \frac{5405,3}{0,07897} = 68448^c.$$

Dieser Werth stützt sich demnach auf die Verbrennung von etwa 16 Liter Wasserstoff, und das Resultat ist aus dem Volumen des verbrannten Wasserstoffs berechnet. Vorher hatte ich durch Versuche, in welchen die Verbrennungswärme des Wasserstoffs aus dem Gewicht des gebildeten Wassers abgeleitet wurde, und in welchen etwa 18,9 Grm. Wasser gebildet worden, eine Verbrennungswärme von 68357^c gefunden (vgl. Seite 44 ff.). Der Unterschied der beiden Bestimmungen ist 91^c oder etwas mehr als 1 Promille; die Uebereinstimmung ist demnach eine sehr befriedigende, zumal wenn man bedenkt, dass in den jetzt besprochenen Versuchen, bei welchen die Entzündung des Wasserstoffs ausserhalb des Calorimeters stattfindet, und bei welchen die Flamme in dem Augenblicke ins Calorimeter eingeführt werden sollte, wo das Manometer des Wasserstoffbehälters keinen Ueberdruck angiebt, doch stets ein kleiner Ueberdruck stattfindet, der leicht eine Erhöhung der Verbrennungswärme um ein Promille hervorbringen kann. Ich halte deshalb das nach der Gewichtsmethode gewonnene Resultat für das genaueste, und betrachte die gefundene grosse Uebereinstimmung der nach den beiden Methoden bestimmten Zahlen als eine Bürgschaft für die Abwesen-

heit wesentlicher Fehler in dieser für viele Berechnungen so wichtigen Zahl.

b. Entwicklung der Formel für die Berechnung der Versuche.

In den zu besprechenden Versuchen wird, wie schon mitgetheilt, die gas- oder dampfförmige Verbindung $C_a Cl_c$ mit Wasserstoff gemischt und durch Sauerstoff verbrannt; wir wollen vorläufig voraussetzen, dass der Kohlenstoff als gasförmige Kohlensäure fortgeführt wird, dass aber die ganze Chlormenge sich mit Wasserstoff verbindet und der gebildete Chlorwasserstoff sich im Wasser des Verbrennungsraumes löst; die im Versuche verbrannte Menge des zu untersuchenden Körpers betrage m Molecüle. Man hat alsdann:

Bestandtheile	Produkte
m Mol. $C_a Cl_c$	$a.m$ Mol. Kohlensäure
n Mol. Wasserstoff	$c.m$ Mol. Chlorwasserstoffsäure
s Mol. Sauerstoff.	$\left(n - \frac{c\,m}{2}\right)$ Mol. Wasser
	$\left(s - \frac{n}{2} - a\,m + \frac{c\,m}{4}\right)$ Mol. Sauerstoff.

Die entsprechende Wärmemenge v ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$v = a\,m(\mathrm{C},\mathrm{O}^2) + c\,m(\mathrm{Cl},\mathrm{H},\mathrm{aq}) + \left(n - \frac{c\,m}{2}\right)(\mathrm{H}^2,\mathrm{O}) - m(\mathrm{C}^a,\mathrm{Cl}^c), \quad (4)$$

und die Bildungswärme der Verbindung wird:

$$(\mathrm{C}^a,\mathrm{Cl}^c) = a(\mathrm{C},\mathrm{O}^2) + c(\mathrm{Cl},\mathrm{H},\mathrm{aq}) - \frac{c}{2}(\mathrm{H}^2,\mathrm{O}) - \frac{v - n(\mathrm{H}^2,\mathrm{O})}{m}. \quad (5)$$

Nun ist aber die Verbrennung keine vollständige; etwas Chlor entweicht als solches, und auch ein kleiner Theil des gebildeten Chlorwasserstoffs tritt mit den Gasen aus dem Calorimeter aus. Es seien:

ϱ_0 Molecüle Chlorwasserstoff im Calorimeter absorbirt;

$\frac{1}{2}\varrho$ Molecüle Chlor und
$\varrho_{,}$ Molecüle Chlorwasserstoff } aus dem Calorimeter fortgeführt.

Da nun

$$\varrho_0 + \varrho + \varrho_{,} = c\,m$$

ist, so muss anstatt der cm Molecüle Chlorwasserstoffsäure der Formel (4):

$$(cm - \varrho - \varrho_{,})\,(\mathrm{Cl}, \mathrm{H}, \mathrm{aq}) + \varrho_{,}(\mathrm{Cl}, \mathrm{H})$$

gesetzt werden; aber gleichzeitig ist die gebildete Wassermenge um $\frac{1}{2}\varrho$ Molecüle gestiegen, und die factisch gemessene Wärmemenge des Versuches ist demnach um:

$$(\varrho + \varrho_{,})(\mathrm{Cl}, \mathrm{H}, \mathrm{aq}) - \varrho_{,}(\mathrm{Cl}, \mathrm{H}) - \tfrac{1}{2}\varrho\,(\mathrm{H}^2, \mathrm{O}) = r$$

kleiner, als aus der Formel (4) folgen würde. Dieser Werth lässt sich auch durch:

$$(\varrho + \varrho_{,})(\mathrm{Cl\,H}, \mathrm{aq}) + \varrho\,[(\mathrm{Cl}, \mathrm{H}) - \tfrac{1}{2}(\mathrm{H}^2, \mathrm{O})] = r$$

darstellen und wird mit Benutzung der bekannten Bildungswärme des Chlorwasserstoffs und des Wassers zu:

$$(\varrho + \varrho_{,})(\mathrm{Cl\,H}, \mathrm{aq}) - 12180\,.\,\varrho\,. = r. \;\ldots\ldots\; (6)$$

Der Werth (Cl H, aq) folgt nun aus der im Calorimeter absorbirten Menge Chlorwasserstoff (ϱ_0 Molecüle) und aus der im Verbrennungsraume enthaltenen Wassermenge. Dieselbe ist von Anfang an 10 Gramm, wird aber durch den verbrannten Wasserstoff um 1,31 Gramm vermehrt und entspricht demnach im Ganzen 0,628 Molecülen Wasser. Da nun, wie wir später sehen werden,

$$(\mathrm{Cl\,H}, n\mathrm{H}^2\mathrm{O}) = (\mathrm{Cl\,H}, \mathrm{Aq}) - \frac{11800^c}{n}$$

gesetzt werden kann, so wird:

$$\left.\begin{aligned}(\mathrm{Cl\,H}, \mathrm{aq}) &= 17315^c - \frac{11800}{0{,}628}\varrho_0 = 17315^c - 18790^c\varrho_0 \\ (\mathrm{Cl}, \mathrm{H}, \mathrm{aq}) &= 39315^c - \frac{11800}{0{,}628}\varrho_0 = 39315^c - 18790^c\varrho_0\end{aligned}\right\} \;\ldots\; (7)$$

und folglich:

$$r = (\varrho + \varrho_{,})(17315^c - 18790^c\varrho_0) - 12180^c\varrho. \;\ldots\; (8)$$

Um diese Grösse muss die beobachtete Wärmemenge des Versuches vergrössert werden, um derjenigen der normalen Verbrennung zu entsprechen. Die beobachtete Wärmemenge des Versuches ist $A(t_b - t_a)$, wenn A den Wasserwerth des Calorimeters bezeichnet; also wird:

$$v = A(t_b - t_a) + r. \;\ldots\ldots\; (9)$$

Noch weitere Ergänzungen der beobachteten Wärmemenge müssen wegen des Einflusses der äusseren Temperatur und der

Wasserdämpfe der Gase eingeführt werden. Erstere, welche wir mit $\varphi . A$ bezeichnen, folgt aus der Seite 286 gegebenen Formel, und wird:

$$\varphi A = 0{,}0026\, g \left(\frac{t_a + t_b}{2} + 0{,}55 - T\right) A \ldots \text{für } A = 2957{,}4. \quad . \ (10)$$

Der Einfluss der Wasserdämpfe wird wie vorhin gefunden; aus dem Calorimeter treten Sauerstoff und Kohlensäure mit Wasserdampf gesättigt und nehmen demselben für jedes Gas-Molecül eine Wärmemenge l_c weg; dagegen empfängt das Calorimeter durch die Dämpfe des feuchten Wasserstoffs eine Wärmemenge $n\, l_h$; der Verlust an Wärme wird aber der Unterschied dieser beiden Werthe sein, oder:

$$L = \left(s - \frac{n}{2} + \frac{c\, m}{4}\right) l_c - n\, l_h \ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

Durch diese beiden Correctionen wird die wahre Wärmeentwicklung der Verbrennung:

$$v = (t_b - t_a + \varphi)\, A + r + L. \ldots\ldots\ldots (12)$$

Um die Benutzung der Formeln zu erleichtern, kann man theils den besprochenen Ergänzungen eine etwas andere Form geben, theils Näherungswerthe benutzen. Der Wasserwerth A des Calorimeters ist constant und beträgt 2957,4 Grm.; so kann man setzen:

$$\frac{r}{A} = (\varrho + \varrho_,)\,(5{,}86^0 - 6{,}35^0\, \varrho_0) - \varrho \,.\, 4{,}12,$$

und man findet dann:

$$\frac{r}{A} = \left\{\begin{array}{ll} 1{,}24\, \varrho + 5{,}36\, \varrho_, & \text{für } \varrho_0 = 0{,}08 \\ 1{,}30\, \varrho + 5{,}42\, \varrho_, & \text{für } \varrho_0 = 0{,}07 \\ 1{,}36\, \varrho + 5{,}48\, \varrho_, & \text{für } \varrho_0 = 0{,}06 \\ 1{,}42\, \varrho + 5{,}54\, \varrho_, & \text{für } \varrho_0 = 0{,}05 \\ 1{,}48\, \varrho + 5{,}60\, \varrho_, & \text{für } \varrho_0 = 0{,}04 \end{array}\right\} \ldots . \ (13)$$

In der Formel (11) bedeutet s die Quantität des benutzten trocknen Sauerstoffs in Molecülen; dieselbe wird aber als feuchtes Gas und nach Litern gemessen; in den Tabellen wird sie mit k bezeichnet; folglich ist:

$$k = 22{,}34 \cdot \frac{760}{B - b}(1 + \alpha\, T)\, s. \ldots\ldots\ldots (14)$$

Ferner hat man für n oder die Anzahl der Wasserstoffmolecüle, welche der Wasserstoffapparat bei der Temperatur t_h und dem Druck B liefert:

$$n = 0{,}07897 \frac{B-b}{760} \frac{1}{1+0{,}00367\, t_h}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

schliesslich ist die latente Wärme des Wasserdampfs in 1 Molecül feuchter Luft:

$$l_c = 9660^c \cdot \frac{b_c}{B-b_c}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

wobei stets b die Dampfspannung bei der fraglichen Temperatur bezeichnet. Die Temperatur der aus dem Calorimeter austretenden Luft ist selbstverständlich immer um ein Geringes höher als diejenige des Wassers im Calorimeter, und der Unterschied kann nach direkten Untersuchungen höchstens $0{,}5^0$ betragen; die mittlere Temperatur der fortgehenden Luft wird dann:

$$t_c = \frac{t_a + t_b}{2} + 0{,}5^0. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

Da nun die neutrale Temperatur des Calorimeters (vgl. Seite 341) $0{,}55^0$ unterhalb derjenigen der äusseren Luft liegt, so kann die Temperatur der aus dem Calorimeter entweichenden Luft gleich derjenigen der äusseren Luft T gesetzt werden und ebenfalls gleich der Temperatur des benutzten Sauerstoffs. Alsdann wird:

$$s\, l_c = \frac{b_c}{1+\alpha\, t_c} \frac{9660^c}{22{,}34\ .\ 760}\, k = 0{,}569 \cdot \frac{b_c}{1+\alpha\, t_c} \cdot k.$$

Nun ist aber approximativ:

$$\frac{b_c}{1+\alpha\, t_c} = 0{,}805\, t_c.$$

Man hat nämlich

für	t	=	16^0	17^0	18^0	19^0	20^0
	$\frac{b}{(1+\alpha\, t_c)\, t}$	=	0,799	0,799	0,800	0,805	0,810,

und der Coefficient kann demnach ohne merklichen Fehler zu 0,805 angenommen werden; alsdann wird:

$$s\, l_c = 0{,}458\, k\, .\, t_c.$$

In ähnlicher Weise kann man in der Formel (11)

$$\frac{n}{2} l_c + n l_h = 1{,}212\, t_c$$

setzen, da t_c und t_h nur wenig von einander verschieden sind. Für die Berechnung wird es nun am bequemsten, auch diese Werthe als Temperaturänderungen umzugestalten, was durch Division mit dem Wasserwerth 2957,4 Grm. geschieht; man erhält dann anstatt Formel (11):

$$L = 0{,}000155\,(k - 2{,}63)\, t_c \,.\, A + \frac{c\,m}{4} l_c . \quad \ldots\ldots \quad (18)$$

Durch Einführung dieser Werthe in die Formeln (5) und (12) folgt endlich die factische Formel zur Berechnung der Versuche; in derselben setzen wir aber der Kürze halber:

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \alpha\,\varrho + \beta\,\varrho = \frac{r}{A} \\ \omega &= 0{,}000155\,(k - 2{,}63)\, t_c . \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

und erhalten dann:

$$(C^a, Cl^c) = \left\{ \begin{aligned} & a\,(C, O^2) + c\,(Cl, H, aq) - \frac{c}{2}(H^2, O) - \frac{c}{4} l_c \\ & - (t_b - t_a + \varphi + \psi + \omega - h)\,\frac{2957{,}4}{m} . \end{aligned} \right\} \ldots \quad (20)$$

Die Grösse h ist durch die Formel (3) Seite 344 bestimmt. (Cl, H, aq) folgt aus der Formel (7); l_c ändert sich etwas mit der Temperatur und dem Druck und wird für 19⁰ und 760 Mm. 213^c.

c. Der Universalbrenner für flüchtige organische Körper.

Die Formel (20) giebt die Bildungswärme des Körpers, wenn derselbe entweder gasförmig ist oder doch so flüchtig, dass die Dämpfe desselben bei gewöhnlicher Temperatur eine hinlängliche Spannkraft besitzen, um in reichlicher Menge vom Wasserstoff aufgenommen zu werden; ist dieses jedoch nicht der Fall, so muss die Temperatur des Wasserstoffs und des Körpers erhöht werden. Die umstehende Figur 5 zeigt den zu diesem Zwecke benutzten Apparat, um die Hälfte verkleinert. Die zu verbrennende Flüssigkeit befindet sich im kleinen Glasbehälter a; durch einen Docht von gereinigter Baumwolle oder Asbest zieht sich die Flüssigkeit

in die Röhre *b*, welche die Fortsetzung von *a* bildet, in die Höhe und wird hier erwärmt. Die Röhre *b* ist nämlich von einer etwas weiteren Glasröhre *d* umgeben, und zwischen beiden befindet sich eine aus dünnem Platindraht gebildete Spirale, deren Enden *e* und *f* sind. Wird ein elektrischer Strom durch diese Spirale geführt, so kann die Temperatur der Flüssigkeit im Dochte der Röhre *c* auf beliebige Temperatur gebracht werden; die Röhre *d* ist mit einigen Schichten weiches Papier umhüllt, um gegen starke Abkühlung geschützt zu sein. Wenn nun Wasserstoff durch das Rohr *g* geführt wird, so sättigt sich derselbe, durch Berührung mit der erwärmten Flüssigkeit des Dochtes, mit den Dämpfen derselben, wobei seine Temperatur gleichzeitig erhöht wird. Bei constanter Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes und constanter Stärke des galvanischen Stromes bleibt auch das quantitative Verhältniss zwischen dem Wasserstoff und den fortgeführten Dämpfen unverändert; durch eine Verstärkung oder Schwächung des galvanischen Stromes lässt sich dieses Verhältniss in beliebiger Art ändern. Von dem Beginn des Versuches an wird der Strom durch einen Regulator so eingestellt, dass der Wasserstoff im gewünschten Grade mit Dämpfen beladen aus der Brenneröffnung *h* hinaustritt.

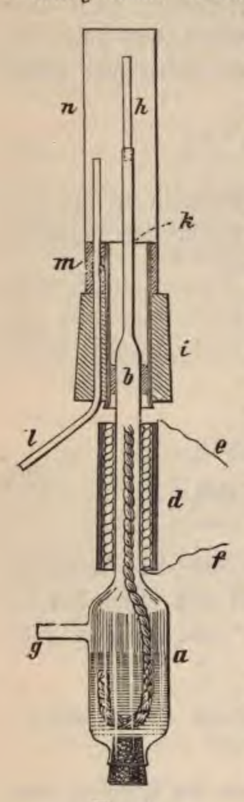


Fig. 5.

Die Befestigung des Apparates im Calorimeter geschieht in folgender Weise. In dem Kautschukstöpsel *i*, der die Oeffnung *a* des Calorimeters (Fig. 1, Seite 176 und 284) schliesst, ist ein kurzes Glasrohr *k* angebracht; der innere Durchmesser desselben ist etwa 1 Millimeter grösser als der äussere Durchmesser der Röhre *b*, und zwischen den beiden Röhren bildet ein dünner Kautschukring eine luftdichte und feste Verbindung. Die Lufthülle zwischen der Röhre *k* und der verjüngten Röhre *b* bildet gleichzeitig eine Isolation für die Wärme

der Röhre *b*. Der letzte Theil der Brennerröhre ist eine aus ganz dünnem Platinblech geformte Röhre *h*.

Durch eine Oeffnung im Kautschukstöpsel *i*, ausserhalb der Röhre *k*, ist das Rohr *l* eingesetzt, durch welches der für die Verbrennung nöthige Sauerstoff in den Verbrennungsraum hineintritt. Die Fortsetzung des Kautschukstöpsels bildet ein durchbohrter Korkcylinder *m* von etwas geringerem Durchschnitt, welcher zur Befestigung einer Röhre *n* von dünnem Platinblech dient; letztere umschliesst die beiden Röhren, welche Sauerstoff und Wasserstoff liefern, und bezweckt, eine möglichst vollständige Ausnutzung des Sauerstoffs zu erzielen. Die Quantität des Sauerstoffs wird gewöhnlich so regulirt, dass die Gase des Verbrennungsraumes etwa 50 Procent Sauerstoff enthalten.

Die hier beschriebene Vorrichtung kann ganz allgemein für Verbrennungen von flüchtigen organischen Körpern benutzt werden, und man erhält dann sogleich die Verbrennungswärme des Körpers für den gas- oder dampfförmigen Zustand desselben. Sind die Dämpfe unmittelbar brennbar, so wird der galvanische Strom so regulirt, dass die Flüssigkeit im Dochte den Siedepunkt erreicht, und die Dämpfe strömen alsdann aus der Mündung *h* mit der dem Siedepunkte entsprechenden normalen Dichte. Wenn aber der Siedepunkt zu hoch liegt, oder wenn der Körper schwer brennbar ist, so benutzt man einen Gasstrom, und zwar entweder Wasserstoff, atmosphärische Luft oder Stickstoff, um die Verdampfungstemperatur herabzudrücken oder um die Verbrennung zu erleichtern. Dieser Apparat hat mir bei meinen Untersuchungen über die organischen Körper sehr gute Dienste geleistet, wie es aus dem Inhalte des vierten Bandes hervorgehen wird, doch werden wir schon jetzt einige Beispiele seiner Anwendbarkeit kennen lernen.

Wenn eine Erwärmung des zu verbrennenden Körpers nothwendig ist, so tritt der mit den Dämpfen des Körpers beladene Wasserstoff mit einer höheren Temperatur als die der Umgebung in das Calorimeter ein, und die hierdurch zugeführte Wärmemenge muss deshalb besonders bestimmt werden. Dieselbe lässt sich mit hinlänglicher Genauigkeit in folgender Weise ableiten.

Das durch die Brenneröffnung ins Calorimeter eintretende Gasgemenge besteht aus *n* Mol. Wasserstoff mit *o* Mol. Wasser-

dampf und m Mol. des zu untersuchenden Körpers. Der atmosphärische Druck sei B, die Specialspannung der drei Bestandtheile des Gasgemenges sei x, y und z; man hat dann:

$$x + y + z = B$$
$$n : o : m = x : y : z$$
$$\frac{x + y}{x} = \frac{B}{B - b} = \frac{n + o}{n};$$

in der letzten Gleichung bezeichnet b die Spannung der Wasserdämpfe im Wasserstoff vor dem Eintritt in den Brenner. Nun ist ferner:

$$\frac{m}{n + o + m} = \frac{z}{B},$$

und durch Elimination von o findet man dann:

$$z = \frac{B}{\frac{n}{m} \cdot \frac{B}{B - b} + 1} = \frac{B}{\frac{n_0}{m} \cdot \frac{B}{760} \cdot \frac{1}{1 + \gamma t} + 1},$$

wenn n durch $q \, . \, n_0$ (vgl. Seite 342) ausgedrückt wird. Selbstverständlich kann die Formel durch angenäherte Werthe bedeutend vereinfacht werden. Es ist nämlich t die Temperatur des Wasserstoffs, die durchschnittlich zu 19^0 angenommen werden kann; ferner kann man ohne merklichen Fehler B gleich 760 setzen; und da n_0 gleich 0,07897 ist (vgl. Seite 344), so wird für 19^0:

$$z = \frac{760}{\frac{0{,}0738}{m} + 1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (21)$$

Aus der Spannung der Dämpfe folgt die Temperatur derselben, wenn man den Wasserstoff als mit Dämpfen gesättigt annimmt, wozu man hier wohl berechtigt ist; wir wollen dieselbe mit t_z bezeichnen. Die aus der Brenneröffnung austretenden Gase haben demnach die Temperatur t_z; da nun die Molecularwärme des Wasserstoffs $6{,}81^c$, und diejenige des Wasserdampfes $8{,}64^c$ beträgt, ferner die der Dämpfe des zu untersuchenden Körpers durch p ausgedrückt werden kann, so ist die ganze Wärmemenge, welche dem Calorimeter durch die erwärmten Gase zugeführt wird:

$$(6{,}81 \, . \, n + 8{,}64 \, . \, o + mp)\,(t_z - 19^0);$$

da ferner:

$$o = n \frac{b}{B - b} \quad \text{und} \quad n = n_0 \frac{B - b}{760} \cdot \frac{1}{1 + \gamma t}$$

ist, so wird schliesslich die gesuchte Wärmemenge, auf 1 Molecül des untersuchten Körpers berechnet:

$$Z = \left[\frac{n_0}{m} \cdot \frac{B}{760} \cdot \frac{1}{1+yt}\left(6{,}81 + 1{,}82\frac{b}{B}\right) + p\right](t_s - 19^0).$$

Wenn nun wie oben t gleich 19^0 und B gleich 760 Mm. gesetzt wird, erhält man:

$$Z = \left(\frac{0{,}0738}{m} \cdot 6{,}85 + p\right)(t_s - 19^0). \quad \ldots\ldots \quad (22)$$

Die entwickelten Formeln wollen wir nun zur Berechnung der folgenden Versuche über die Bildungswärme des Kohlenstofftetrachlorids und mehrerer anderer Körper benutzen.

---

2. Verbrennung von Kohlenstofftetrachlorid durch Wasserstoff und Sauerstoff.

Das für diese Untersuchung benutzte Chlorid war aus einer grösseren Menge rectificirt, siedete constant bei 76,5 ^{0} (uncorrigirt) und zeigte bei der Analyse die richtige Zusammensetzung (siehe unten). Die Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle gegeben, wo die Buchstaben dieselbe Bedeutung haben wie Seite 341; als neue Bezeichnungen kommen hinzu:

ϱ_0 Molecüle Chlorwasserstoff, im Verbrennungsraume absorbirt;
ϱ Atome Chlor } ausserhalb des Calorimeters
$\varrho_,$ Molecüle Chlorwasserstoff } absorbirt;
a das Gewicht der durch die Verbrennung gebildeten Kohlensäure;
g die Dauer der Verbrennung in Minuten;
ω, ψ, φ } Ergänzung der beobachteten Temperaturerhöhung, $t_b - t_a$, vgl. die Formeln (10) und (19);
h die durch die Verbrennung des Wasserstoffs hervorgebrachte Temperaturerhöhung;
R' der Rest der Wärmeentwicklung, auf 1 Molecül des verbrannten Körpers berechnet;
R dieselbe Grösse um Z vermindert, vgl. Formel (22).

(C, Cl_4)

No.	979	980	981	982
B	756,2 Mm.	755,9 Mm.	753,7 Mm.	753,5 Mm.
t_h	18,40°	18,80°	19,90°	19,95°
q	0,9127	0,9118	0,9030	0,9025
k	2,0 Ltr.	1,85 Ltr.	2,20 Ltr.	1,85 Ltr.
α	0,9448 gr.	0,8755 gr.	0,9378 gr.	0,9714 gr.
ϱ_0	0,07915 Mol.	0,06960 Mol.	0,07300 Mol.	0,07444 Mol.
ϱ	0,00691	0,00617	0,00828	0,00816
$\varrho_{\prime}$	0,00041	0,00308	0,00380	0,00658
$\frac{1}{4}\Sigma\varrho$	0,02162 Mol.	0,01971 Mol.	0,02127 Mol.	0,02229 Mol.
$m = \frac{\alpha}{44}$	0,02147	0,01990	0,02131	0,02208
g	7,0 Min.	6,8 Min.	7,5 Min.	7,4 Min.
T	19,7°	19,8°	20,4°	20,6°
t_a	17,981	18,056	18,564	18,576
t_b	20,308	20,313	20,850	20,873
d	2,327	2,257	2,286	2,297
ψ	0,0096	0,0247	0,0311	0,0459
ω	− 0,0019	− 0,0023	− 0,0013	− 0,0023
φ	—	—	− 0,0028	− 0,0063
d'	2,3347	2,2794	2,3130	2,3343
h	1,6681	1,6666	1,6505	1,6495
$d' - h$	0,6666	0,6128	0,6625	0,6848
R'	91810 c	91080 c	91930 c	91730 c
Z	950	940	950	970
R	90860	90140	90980	90760
$2(H^2, O)$	136720	136720	136720	136720
l_c	220	220	220	220
	227800	227080	227920	227700
(C, O^2)	96960	96960	96960	96960
$4(Cl, H, aq)$	151310	152030	151770	151670
	248270	248990	248730	248630
(C, Cl^4)	20470 c	21910 c	20810 c	20930 c

Der Verbrennungsraum enthielt 10 Gramm Wasser; der totale Wasserwerth des Calorimeters war 2957,4 Gramm.

Die Zusammensetzung des benutzten Kohlenstoffchlorids geht aus einer Vergleichung der durch die Verbrennung gebildeten Kohlensäure, deren Gewicht α ist, und der in den Produkten nachgewiesenen Chlormenge, die $\varrho_0 + \varrho + \varrho_,$ Atome beträgt, hervor; es sollte also für die Verbindung $C\,Cl_4$

$$m = \frac{\alpha}{44} = \tfrac{1}{4}(\varrho_0 + \varrho + \varrho_,)$$

sein. Die Tabelle giebt die entsprechenden Werthe und zeigt, dass die Bedingung so nahe erfüllt ist, wie nur zu erwarten war; für alle 4 Versuche beträgt die Summe der gebildeten Kohlensäure 0,08476 Molecüle, die Summe der nachgewiesenen Chlormengen 4 . 0,08489 Atome. In den 4 Versuchen wurden demnach zusammen 13,05 Grm. Kohlenstofftetrachlorid verbrannt.

Die Werthe von q und h werden aus den Formeln (2) und (3) Seite 333 und 334 berechnet. R' folgt aus der Formel:

$$R' = 2957,4 \cdot \frac{44}{\alpha}(d' - h),$$

wo

$$d' = d + \psi + \omega + \varphi$$

ist. Die Molecularwärme des dampfförmigen Kohlenstofftetrachlorids ist gleich 22^c gesetzt.

Der Formel (20) zufolge ist die Bildungswärme eines Molecüls $C\,Cl_4$, wenn die Bestandtheile amorpher Kohlenstoff und gasförmiges Chlor sind,

$$(C, Cl^4) = (C, O^2) + 4(Cl, H, aq) - 2(H^2, O) - l_c - R.$$

Der Werth von (Cl, H, aq) folgt aus der Formel (7), und derselbe sowie die übrigen zur Berechnung nöthigen Werthe sind in der Tabelle enthalten. Die gefundene Bildungswärme bezieht sich auf den Körper als Dampf von normaler Dichte bei etwa 19°.

Das Resultat dieser Untersuchung ist somit, dass die Bildung von Kohlenstofftetrachlorid aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Chlor eine Wärmeentwicklung von 21030^c hervorbringt, wenn das Produkt als dampfförmiger Körper von normaler Dichte bei 19° angenommen wird.

Dieses Resultat ist von grossem Interesse; denn erstens zeigt es, dass eine kräftige Affinität zwischen Kohlenstoff und Chlor besteht, obgleich diese Körper sich nicht direkt mit einander verbinden; zweitens ergiebt sich durch eine Vergleichung des gewonnenen Werthes mit der Bildungswärme des Methans, CH_4, dass die Affinität des Chlors und des Wasserstoffs zum Kohlenstoff fast gleich gross ist. Wir fanden nämlich (vgl. Seite 97):

$$(C, H^4) = 21750^c,$$
$$(C, Cl^4) = 21030^c.$$

Die fast gleich grosse Affinität des Chlors und des Wasserstoffs zum Kohlenstoff bietet einen sehr willkommenen Beitrag zur Erklärung der Chlorirungs- und Reductionsprocesse der organischen Körper, worauf wir später zurückkommen werden.

XII.

Perchloräthylen, C_2Cl_4.

Das der Untersuchung unterworfene Perchloräthylen war aus reinem Perchloräthan, C_2Cl_6, durch Reduction mittelst pulverförmigem Zink und Alkohol dargestellt; es siedete constant bei 121°. Die Zusammensetzung wurde durch die calorimetrische Verbrennung controlirt.

Die Versuche wurden vollständig wie die mit Kohlenstofftetrachlorid durchgeführt; die folgende Tabelle enthält die Versuchsdaten, und alle Bezeichnungen haben dieselbe Bedeutung wie dort. Die Formel für die Berechnung der Bildungswärme des Perchloräthylens wird:

$$(C^2, Cl^4) = 2(C, O^2) + 4(Cl, H, aq) - 2(H^2, O) - l_c - R.$$

Da der Wasserwerth des Calorimeters 2957,4 ausmacht, so wird:

$$R = (t_b - t_a + \varphi + \psi + \omega - h)\, 2957{,}4 - Z.$$

(C_2, Cl_4)

No.	983	984
B	750,8 Mm.	751,0 Mm.
t_h	19,45°	19,70°
h	2,15 Ltr.	2,10 Ltr.
α	1,4295 gr.	1,2118 gr.
ϱ_0	0,05483 Mol.	0,05210 Mol.
ϱ	0,00469	0,00306
$\varrho_{\prime}$	0,00455	0,00006
$\frac{1}{4}\Sigma\varrho$	0,01602 Mol.	0,01380 Mol.
$m = \frac{\alpha}{88}$	0,01624	0,01377
g	8,2 Min.	7,3 Min.
T	20,5°	20,5°
t_a	18,184	18,625
t_b	20,969	21,273
d	2,785	2,648
ψ	0,0314	0,0047
ω	− 0,0014	− 0,0016
φ	0,0085	0,0019
d'	2,8235	2,6529
h	1,6477	1,6463
$d' - h$	1,1758	1,0066
R′	214060^c	216180^c
Z	3190	3330
R	210870	212850
$2(H^2, O)$	136720	136720
l_c	230	230
	347820	349800
$2(C, O^2)$	193920	193920
$4(Cl, H, aq)$	153140	153340
	347060	347260
(C^2, Cl^4)	− 760^c	− 1540^c

Als Molecularwärme des dampfförmigen Perchloräthylens ist 23,5° angenommen; aus den mitgetheilten Daten folgt, dass die Temperatur des ins Calorimeter eintretenden Dampfes beziehungsweise 79° und 76,5° ist, und daraus folgt wie oben der Werth *Z*.

Die Verbrennung von C_2Cl_4 muss auf 1 Molecül Kohlensäure 2 Molecüle Chlorwasserstoff geben; nun zeigt die Tabelle in den Verbrennungsprodukten respective:

$$0{,}03249 \text{ und } 0{,}02754 \text{ Mol. } CO_2$$
$$2.0{,}03204 \text{ und } 2.0{,}02761 \text{ Mol. } ClH,$$

was wohl als befriedigende Uebereinstimmung angesehen werden kann.

Aus der Untersuchung folgt für die Bildungswärme des Perchloräthylens ein negativer Werth, im Mittel -1150^c; d. h. wenn 2 Atome amorpher Kohlenstoff und 2 Molecüle Chlor sich zu C_2Cl_4 verbinden, und die Verbindung gasförmig mit normaler Dichte bei etwa 19° angenommen wird, so ist der Process von einer Wärmeabsorption von 1150^c begleitet.

In dieser Beziehung nähert sich das Perchloräthylen sehr dem Aethylen; wir fanden die Bildungswärme:

$$\text{für } C_2H_4 \text{ gleich } -2710^c,$$
$$\text{für } C_2Cl_4 \text{ gleich } -1150^c,$$

und auch hier wie bei der Untersuchung des Kohlenstofftetrachlorids erhalten wir das wichtige Resultat, dass die Affinität des Chlors zum Kohlenstoff sehr nahe derjenigen des Wasserstoffs zum Kohlenstoff gleich kommt. Man findet:

$$2(C, Cl^4) - (C^2, Cl^4) = 42060^c + 1150 = 43210^c,$$
$$2(C, H^4) - (C^2, H^4) = 43500^c + 2710 = 46210^c.$$

Unter der Voraussetzung, dass die Chloratome, sowie auch die Wasserstoffatome dieser Verbindungen unter sich gleichwerthig sind (vgl. Seite 100), werden die gefundenen Differenzen, gleich der wahren Affinität von 4 Atomen Chlor oder 4 Atomen Wasserstoff zum Kohlenstoff, um den Werth der sogenannten doppelten Bindung vermindert; die Affinität eines Chloratoms zum Kohlenstoff würde demnach um 750^c geringer als diejenige eines Wasserstoffatoms sein; ein Resultat, welches wir weiter unten näher besprechen werden.

XIII.
Carbonylchlorid, $COCl_2$.

1. Zersetzung des Carbonylchlorids durch Kalilösung.

Das Kohlenstoffoxychlorid oder Carbonylchlorid wurde direkt durch Reaction von Chlor auf Kohlenoxyd, beide Körper sorgfältig getrocknet und dem Lichte ausgesetzt, dargestellt. Um die Verbindung zu reinigen, wurde das Produkt in einer Kältemischung condensirt, dann die flüssige Verbindung rectificirt und durch Verdampfung auf ein 3 Liter fassendes Quecksilbergasometer übergeführt. In reinem und trocknem Zustande wirkt $COCl_2$ nicht auf Quecksilber ein, wenigstens nicht im Laufe der für die Versuche nöthigen Zeit. Dagegen ist die Einwirkung des Gases auf Kautschuk eine beträchtliche, und muss daher die Anwendung von Kautschukröhren umgangen werden; nur zur Verbindung zwischen Glasröhren darf man hier dieselben benutzen.

Das Carbonylchlorid wird von Wasser in Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt, leichter aber durch Kalilösung, und die Bildungswärme des Körpers kann demnach aus der durch diese Zersetzung entwickelten Wärmemenge berechnet werden; diesen Weg verfolgte Herr Berthelot und bestimmte die Menge des zersetzten Carbonylchlorids aus der Gewichtszunahme der Kalilösung.

Als ich aber dieselbe Reaction untersuchte und durch direkte Analyse die Menge der in der Lösung gebildeten Chlorwasserstoff- und Kohlensäure bestimmte, zeigte sich, dass die Menge der ersteren stets mehr als 2 Molecüle auf jedes Molecül der absorbirten Kohlensäure ausmachte, und zwar um so mehr, je verdünnter die Kalilösung war. Die Erklärung dieser Abweichung ist einfach die, dass von den durch die Zersetzung gebildeten Körpern der Chlorwasserstoff äusserst leicht von der Kalilösung, dagegen die Kohlensäure langsamer von schwacher Kalilösung absorbirt wird, und demnach letztere theilweise die Flüssigkeit durchströmt, ohne aufgenommen zu werden. Dadurch wird die von Herrn Berthelot gemachte Bestimmung der Absorptionswärme dieser Körper ungenau,

indem sie sich nicht aus der Gewichtsvermehrung der Flüssigkeit ableiten lässt.

Ich fand, dass erst eine Concentration von etwa $KOH + 40H_2O$ eine vollständige Absorption des Gases bei zweckmässiger Geschwindigkeit des Luftstromes hervorbringt, dass aber bei einer Concentration von $KOH + 200H_2O$ etwa ein Drittel der ganzen Kohlensäuremenge nicht absorbirt wird. Selbstverständlich ändert sich das Verhältniss mit der Menge der durchströmenden Flüssigkeit, aber in dieser Richtung ist man bei calorimetrischen Untersuchungen auf sehr enge Grenzen angewiesen.

Ich benutzte schliesslich eine Kalilösung von der Concentration $KOH + 109H_2O$, deren specifische Wärme 0,955 ist, und zwar für jeden Versuch 1630 Grm. Das Absorptionsgefäss war ein Platinkolben mit der nöthigen Mischungsvorrichtung (vgl. Seite 188); der Wasserwerth desselben ist 16 Grm., und folglich derjenige des ganzen Apparates 1572,6 Grm. Das Gas wurde vom Quecksilberbehälter durch eine enge Glasröhre zum Boden des Gefässes geleitet, während der Rührer die Flüssigkeit fortwährend bewegte. Das Gas wurde völlig zersetzt, denn die entweichende Menge war geruchlos, indessen wurden etwa zehn Procent der gebildeten Kohlensäure nicht absorbirt (siehe unten). Wie schon mitgetheilt, war das Gas aus flüssigem Kohlenstoffoxychlorid entwickelt und durch Kalilösung vollständig absorptionsfähig.

Nach Beendigung der einige Minuten dauernden Absorption wurden 800 Grm. der Flüssigkeit für die Kohlensäurebestimmung und 400 Grm. für die Chlorbestimmung benutzt; erstere wurde in einem geeigneten Apparate mit Schwefelsäure übersättigt, die Kohlensäure durch Sieden der Lösung ausgetrieben und durch Kalihydrat absorbirt; letztere wurde mit Salpetersäure übersättigt und mit Silbernitrat niedergeschlagen. Das Gewicht der Kohlensäure, auf die ganze Flüssigkeit des Calorimeters berechnet, ist in der folgenden Tabelle mit a bezeichnet, durch 44 dividirt giebt dieser Werth die Anzahl α der Kohlensäure-Molecüle in der Lösung; die Menge des Chlors, in Molecülen ausgedrückt, ist mit β in der Tabelle angegeben.

$(CO\,Cl^2, n\,KOH\,Aq)$

No.	985	986
Kalilauge	1630^{gr}	1630^{gr}
A	1572,6	1572,6
a	1,6353	1,2026
α	$0{,}03717^{Mol.}$	$0{,}02733^{Mol.}$
β	0,04112	0,03070
T	$19{,}0^0$	$19{,}0^0$
t_a	17,570	17,805
t_b	20,255	19,802
$t_b - t_a$	2,685	1,997
$(t_b - t_a)\frac{A}{\beta}$	102690^c	102300^c
$\frac{\beta - \alpha}{\beta} \cdot 26060$	2500	2860
R	105190^c	105160^c

Bei der Berechnung der Versuche ist zur beobachteten Wärmemenge noch diejenige hinzuzufügen, welche durch die Absorption und Neutralisation der nicht absorbirten Kohlensäure, $(\beta - \alpha)$ Mol., entstanden sein würde; da 1 Mol. Kohlensäuregas durch Absorption und Neutralisation 26060^c hervorbringt (vgl. Band I, Seite 258), so wird diese Wärmemenge $\frac{\beta - \alpha}{\beta}\,26060$. Das Resultat R drückt demnach die Wärmeentwicklung bei dem normalen Verlaufe des Processes aus.

Die Wärmetönung bei der Zersetzung des Kohlenstoffoxychlorids durch Kalilösung ist aus den folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$R = \begin{cases} -(C, O, Cl^2) - (H^2, O) + (C, O^2) + 2(Cl, H, Aq) \\ +(2\,KOH\,Aq, CO^2) + 2(KOH\,Aq, HCl\,Aq), \end{cases}$$

und aus derselben folgt dann für die Bildungswärme des Kohlenstoffoxychlorids:

$$(C, O, Cl^2) = 55620^c,$$

wenn die Bestandtheile amorpher Kohlenstoff, gasförmiger Sauerstoff und Chlor sind.

2. Verbrennung des Carbonylchlorids durch Wasserstoff und Sauerstoff.

Die oben besprochene partielle Absorption der durch die Zersetzung des Kohlenstoffoxychlorids gebildeten Kohlensäure veranlasste mich, die gefundene Bildungswärme dieses Körpers durch andere Versuche zu controliren, und ich benutzte dieselbe Methode, die ich zur Bestimmung der Bildungswärme der Kohlenstoffchloride angewandt habe, nämlich den Körper mit Wasserstoff zu mischen und das Gemenge durch Sauerstoff zu verbrennen.

Die Vorrichtung war dieselbe wie in den besprochenen Versuchen; nur musste der Wasserstoff getrocknet werden, weil sonst eine Zersetzung des Körpers durch die Wasserdämpfe des feuchten Wasserstoffs stattfinden würde.

Bei diesen Versuchen war es nothwendig, die Verbrennung bei einem kleinen Ueberdrucke des Wasserstoffs zu beginnen, und veranlasste mich dies, besondere Verbrennungsversuche mit Wasserstoff unter denselben Bedingungen durchzuführen. Im Uebrigen wurden diese Versuche ganz wie die Seite 341 besprochenen (No. 974 bis 978) angestellt; das Resultat ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich; die Bezeichnungen sind dieselben wie vorher.

No.	987	988	989	990	991
B	749,6 Mm.	749,6 Mm.	750,9 Mm.	750,9 Mm.	747,4 Mm.
t_h	19,0°	19,0°	18,6°	18,6°	16,4°
q	0,9020	0,9020	0,9042	0,9042	0,9109
k	2,7 Ltr.	2,5 Ltr.	2,7 Ltr.	2,2 Ltr.	2,8 Ltr.
T	19,0°	19,1°	18,8°	18,9°	16,9°
t_a	16,706	16,848	16,664	16,816	14,700
t_b	20,036	20,178	20,010	20,140	18,051
$d + \varphi$	3,330	3,330	3,346	3,324	3,351
$A(d + \varphi)$	9848c	9848c	9895c	9830c	9910c
L	— 22	— 23	— 22	— 26	— 24
$R.q$	9826	9825	9873	9804	9886
R	10894c	10892c	10919c	10843c	10853c

Die Verbrennungswärme eines Behälters Wasserstoff ist demnach hier 5440c, welcher Werth nunmehr anstatt 5405c in den Formeln (2) und (3) Seite 343 zu benutzen sein wird. Die Versuche, in welchen Carbonylchlorid und Wasserstoff gleichzeitig verbrannt wurden, sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die beiden Gase wurden in eine

gemeinschaftliche Verbrennungsröhre eingeführt, um sich dort vor der Verbrennung zu mischen. Im Uebrigen ist Alles wie vorher; der Wasserwerth des Calorimeters beträgt 2957,4 Gramm.

(C, O, Cl_2)

No.	992	993	994	995
B	767,5 Mm.	768,8 Mm.	752,4 Mm.	752,4 Mm.
t_h	20,95°	20,55°	19,05°	19,42°
k	1,8 Ltr.	2,0 Ltr.	1,8 Ltr.	1,8 Ltr.
a	1,2009 gr.	1,2978 gr.	0,6242 gr.	1,0384 gr.
ϱ_0	0,05113 Mol.	0,04975 Mol.	0,02765 Mol.	0,04386 Mol.
ϱ	0,00331	0,00388	0,00067	0,00216
$\varrho_{,}$	0,00014	0,00523	—	—
$\frac{1}{2}\Sigma\varrho$	0,02729 Mol.	0,02943 Mol.	0,01416 Mol.	0,02301 Mol.
$m = \frac{a}{44}$	0,02729	0,02949	0,01419	0,02359
q	6 Min.	7 Min.	6,2 Min.	7,3 Min.
T	21,2°	21,1°	20,0°	20,3°
t_a	19,643	19,705	18,300	18,627
t_b	21,790	21,867	20,205	20,690
d	2,147	2,162	1,905	2,063
ψ	0,0054	0,0341	0,0009	0,0030
ω	0,0028	0,0034	0,0028	0,0028
φ	− 0,0011	0,0042	− 0,0032	− 0,0017
d'	2,1541	2,2037	1,9055	2,0671
h	1,6831	1,6900	1,6650	1,6629
$d' - h$	0,4710	0,5137	0,2405	0,4042
R	51050 c	51510 c	50140 c	50650 c
(H^2, O)	68360	68360	68360	68360
$\frac{1}{2} l_c$	120	120	110	110
	119530	119990	118610	119120
(C, O^2)	96960	96960	96960	96960
$2(Cl, H, aq)$	76700	76760	77580	76980
	173660	173720	174540	173940
(C, O, Cl^2)	54130 c	53730 c	55930 c	54820 c

Der mittlere Werth dieser 4 Versuche ist 54650^c, und wir haben demnach für die Bildungswärme des Carbonylchlorids:

$$(C, O, Cl^2) = \begin{cases} 55620^c \text{ Zersetzung durch Kalilösung,} \\ 54650^c \text{ Verbrennung.} \end{cases}$$

Für die Bildungswärme des Kohlenoxyds fanden wir 29000^c (vgl. Seite 289), und wird die Wärmetönung bei der Bildung des Carbonylchlorids aus Kohlenoxyd und Chlor:

$$(CO, Cl^2) = (C, O, Cl^2) - (C, O) = 26140^c;$$

die Wärmetönung ist demnach eine recht beträchtliche. Nach Herrn Berthelot beträgt dieselbe nur 18800^c; ich habe oben auf die wahrscheinliche Ursache dieser Abweichung hingewiesen.

XIV.

Rückblick auf die Chlorverbindungen der Metalloide.

1. Direkte Bildung.

Die vorliegende Untersuchung, sowie auch die tägliche chemische Erfahrung zeigt, dass die Metalloide grösstentheils eine recht beträchtliche Affinität zum Chlor besitzen und sich auch direkt mit demselben verbinden. Eine Ausnahme bilden Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff, deren Chlorverbindungen nicht direkt darstellbar sind, und erklärt sich dieses Phänomen für die Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen durch die negative Bildungswärme. Für das gasförmige Chloroxydul, Cl_2O, fand ich Seite 126

$$(Cl^2, O) = -17930^c,$$

und zeigt sich auch nach älteren Untersuchungen (Deville und Hautefeuille, Compt. rend. 69, 150) für den Chlorstickstoff, NCl_3, eine negative Bildungswärme, deren numerischer Betrag sich aber nicht genau angeben lässt, denn das Resultat einer genauen

Berechnung dieser Versuchsdaten wird -41700^c und -66700^c, je nach der benutzten Versuchsmethode.

Für die Chlorkohlenstoffe ist aber diese Erklärung nicht mehr stichhaltig; denn die Bildungswärme ist wenigstens für das Tetrachlorid positiv; wir fanden

$$(C, Cl^4) = \begin{cases} 21030^c \text{ gasförmig,} \\ 28230^c \text{ flüssig.} \end{cases}$$

Es scheint, dass der grosse Widerstand, den das Kohlenstoffmolecül gegen eine für die chemische Reaction nöthige Spaltung darbietet, die direkte Verbindung von Kohlenstoff mit Chlor, sowie auch mit Wasserstoff verhindert oder in hohem Grade erschwert.

---

2. Verhalten zum Wasser.

Die Mehrzahl der Chlorverbindungen der Metalloide werden durch Wasser zersetzt; Ausnahmen bilden diejenigen des Kohlenstoffs, des Stickstoffs und des Sauerstoffs, d. h. eben diejenigen, welche nicht direkt darstellbar sind. Die Wärmetönung der Zersetzung ist sehr verschieden; die Werthe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; dieselbe enthält der Vollständigkeit halber auch die Lösungswärme des Chlorwasserstoffs und des Chloroxyduls, sowie die Wärmetönung der supponirten Zersetzung der Chlorkohlenstoffe, $C Cl_4$ und $C_2 Cl_4$, wodurch alsdann respective Kohlensäure und Ameisensäure sich bilden würde.

Eine Vergleichung der Zersetzungswärme dieser Verbindungen führt zu dem allgemeinen Resultate, dass für jede Gruppe analoger Chlorverbindungen die Wärmetönung der durch Wasser hervorgebrachten Zersetzung um so geringer wird, je grösser das Moleculargewicht der Verbindung d. h. das Atomgewicht des wechselnden Bestandtheiles.

Für Schwefelchlorür ist sie um 15540^c grösser als für Selenchlorür, für Selentetrachlorid um 10030^c grösser als für die entsprechende Tellurverbindung. In der Gruppe des Phosphors, Arsens, Antimons und Wismuths geht die Zersetzungswärme der

Reaction	Wärmetönung	Produkte
(H Cl, Aq)	17315^c	Wässrige Lösungen
(O Cl^2, Aq)	9440	
(S^2 Cl^2 : Aq)	30740	$\frac{1}{2}S_2O_3H_2$ Aq, S und 2 H Cl Aq
	35400	$\frac{1}{2}SO_2$ Aq, $\frac{3}{2}$S und 2 H Cl Aq
(Se^2 Cl^2 : Aq)	16200	$\frac{1}{2}SeO_2$ Aq, $\frac{3}{2}$Se und 2 H Cl Aq
(P Cl^3 : Aq)	65140	
(As Cl^3 : Aq)	17580	
(Sb Cl^3 : Aq)	7730	Für die totale Zersetzung berechnet
(Bi Cl^3 : Aq)	−6350	
(Sb Cl^3 : Aq)	+8910	Partielle Zersetzung. Produkte:
(Bi Cl^3 : Aq)	7826	$Sb_4O_5Cl_2$ und Bi O Cl . H_2O
(Se Cl^4 : Aq)	30370	SeO_2 Aq und 4 H Cl Aq
(Te Cl^4 : Aq)	20340	$TeO_2 . H_2O$ und 4 H Cl Aq
(C Cl^4 : Aq)	95150	C O^2 Aq und 4 H Cl Aq } hypothetische
(C^2 Cl^4 : Aq)	82440	2 CO_2H_2 Aq u. 4 H Cl Aq } Zersetzung
(Si Cl^4 : Aq)	69260[1])	
(Ti Cl^4 : Aq)	57870	vgl. Band I, Seite 228
(P Cl^5 : Aq)	123440	PO_4H_3 Aq und 5 H Cl Aq
(Sb Cl^5 : Aq)	35200	SbO_3H und 5 H Cl Aq

Trichloride von 65140^c auf — 6350^c herab. Die negative Zersetzungswärme des Wismuthtrichlorids ist doch nur fictiv, denn factisch wird dasselbe nur partiell vom Wasser zersetzt, indem sich das Oxychlorid, Bi O Cl, bildet, und dieser Zersetzung entspricht eine Wärmeentwicklung von 7830^c. Aehnlich ist das Verhalten des Antimonchlorürs; bei diesem schreitet die Zersetzung aber weiter (bis auf $^5/_6$) fort und wird von einer Wärmeentwicklung von 8910^c begleitet (vgl. übrigens Seite 331 und 336). Die Penta-

[1]) Die entsprechenden Versuche wurden ganz wie No. 448 und 449, Band I, Seite 228, ausgeführt; die Versuchsdaten sind die folgenden:

(Si Cl^4, Aq)

No.	A	T	t_a	t_b	t_c	R
996	2,820$^{gr.}$	16,8^0	16,8^0	16,645^0	17,907^0	69290^c
997	3,685	16,8	16,8	16,580	18,228	69230

chloride des Phosphors und des Antimons bilden ein ferneres Beispiel; der Unterschied ist hier noch grösser als für die Trichloride.

Ganz dieselbe Erscheinung zeigt die Gruppe: Kohlenstoff, Silicium und Titan. Eine Zersetzung des Kohlenstofftetrachlorids durch Wasser tritt freilich unter gewöhnlichen Umständen nicht ein, und selbst wässrigen Lösungen von Alkalien gegenüber ist dasselbe sehr beständig; aber eine Zersetzung desselben in Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure würde doch 95150^c entwickeln, während die entsprechenden Verbindungen des Siliciums und Titans nur respective 69260 und 57870^c aufzuweisen haben.

Die Abnahme der Zersetzungswärme mit dem wachsenden Moleculargewicht der Verbindung ist somit innerhalb jeder Gruppe analoger Verbindungen zweifellos nachgewiesen; eine nähere Ursache dieser Erscheinung geht aus der Zergliederung des fraglichen Processes hervor.

Wenn eine Chlorverbindung $R\,Cl_n$ durch Wasser zersetzt wird, so ist die normale Zersetzung von der folgenden Wärmetönung begleitet:

$$V = (R, O^n, H^n, Aq) - (R, Cl^n) + n\,(H, Cl, Aq) - n\,(H^2, O).$$

Nun ist aber die Differenz $n\,(H, Cl, Aq) - n\,(H^2, O)$ eine constante Grösse, folglich hängt die Aenderung der Zersetzungswärme nur von der ersten Differenz

$$(R, O^n, H^n, Aq) - (R, Cl^n)$$

ab, und da die Zersetzungswärme V mit dem wachsenden Atomgewicht des Körpers R abnimmt, so wird demnach der Unterschied zwischen der Bildungswärme der correspondirenden Hydroxylverbindung und Chlorverbindung des Körpers kleiner mit dem wachsenden Atomgewichte desselben, selbstverständlich innerhalb einer Gruppe analoger Verbindungen. Die erstgenannte Differenz ist negativ, nämlich:

$$n\,(Cl, H, Aq) - n\,(H^2, O) = -27045^c . n,$$

die Zersetzungswärme V dagegen positiv, und muss daher für die Metalloide die folgende Relation stattfinden:

$$(R, O^n, O^n, Aq) > (R, Cl^n),$$

d. h. die Bildungswärme der Hydroxylverbindung eines Metalloids ist grösser als die des entsprechenden Chlorids.

Die Zersetzungswärme lässt sich aber auch durch die folgende Formel

$$V = (R, O^m, Aq) - (R, Cl^{2m}) + 2m(H, Cl, Aq) - m(H^2, O)$$

ausdrücken, und gestattet diese dann eine Vergleichung der Bildungswärme des Oxyds und des entsprechenden Chlorids. Die zweite Differenz ist nämlich hier

$$2m(H, Cl, Aq) - m(H^2, O) = 10270^c . m,$$

und folglich wird

$$(R, O^m, Aq) - (R, Cl^{2m}) = V - 10270^c . m;$$

die Formel giebt demnach den Unterschied zwischen der Bildungswärme des Oxyds bei Gegenwart von Wasser und von dem entsprechenden Chlorid. Durch Benutzung der in der Tabelle für V enthaltenen Werthe stellt sich der fragliche Unterschied für alle untersuchten Körper, mit Ausnahme von Tellur, Antimon und Wismuth, als positiv heraus; für letztere findet man:

$$(Te, O^2, H^2O) - (Te, Cl^4) = - \quad 200^c,$$
$$\tfrac{1}{2}(Sb^2, O^3, H^2O) - (Sb, Cl^3) = - \quad 7680,$$
$$\tfrac{1}{2}(Bi^2, O^3, H^2O) - (Bi, Cl^3) = - 21760;$$

dagegen ist der entsprechende Unterschied für das Pentachlorid des Antimons positiv, nämlich 9520^c. Nun sind die drei Chlorverbindungen, $TeCl_4$, $SbCl_3$ und $BiCl_3$, die einzigen von den untersuchten, für welche die Zersetzung durch Wasser partiell wird. Für das Tellurchlorid ist die Zersetzung fast vollständig (vgl. Seite 320), und der Unterschied der Bildungswärme der tellurigen Säure und des Tellurchlorids ist nur -200^c. Beim Antimontrichlorid erreicht die Zersetzung $^5/_6$, indem sich $Sb_4O_5Cl_2$ bildet; der besprochene Unterschied beträgt -7680^c; für das Pentachlorid wird die Zersetzung dagegen vollständig und der Unterschied ist wie für die übrigen Verbindungen positiv. Schliesslich erreicht die Zersetzung des Wismuthchlorids nur $^2/_3$; es bildet sich die Verbindung $BiOCl.H_2O$, und hier erhält die Differenz den grossen negativen Werth -21760^c. Man darf aus dieser Entwicklung wohl den Schluss ziehen, dass die Zersetzung der Chlorverbindungen der Metalloide durch Wasser partiell wird, wenn die Bildung des entsprechenden Oxyds eine

einere Wärmetönung als die der Chlorverbindung ıt; je grösser dieser Unterschied, desto geringer wird ie Zersetzung.

Merkwürdig ist die grosse Passivität der Chlorkohlen-offe dem Wasser gegenüber, um so mehr, da eine Zersetzung rselben von einer sehr beträchtlichen Wärmeentwicklung be-eitet sein würde; für das Tetrachlorid würde die Wärmetönung 5150^c betragen, und doch ist eine Zersetzung kaum zu beob-hten. Hierbei wirkt sehr wahrscheinlich der Mangel an Be-uchtung dieser Körper durch das Wasser mit; ich habe oben Seite 311) mitgetheilt, dass, während Sulfurylchlorid stundenweise it Wasser geschüttelt werden kann, ohne völlig zersetzt zu erden, durch Hinzufügung von gepulvertem Jod in hinlänglicher Ienge, um den sphäroidalen Zustand des Körpers aufzuheben, ne sehr schnelle Zersetzung durch Wasser erreicht wird. Bei en Chlorkohlenstoffen sind aber andere, noch unbekannte Gründe orhanden, welche die sonst sehr natürliche Zersetzung erschweren.

---

3. Bildungswärme.

Wenn die Wärmetönung der Chlorverbindungen für den bei twa 19^0 normalen Zustande der Bestandtheile und der Produkte erechnet wird, so erhalten wir die folgenden Werthe:

Reaction	Wärmetönung	Reaction	Wärmetönung
(H, Cl)	22000^c		
(J, Cl)	5830	(J, Cl^3)	21490^c
(O, Cl^2)	− 17930		
(S^2, Cl^2)	14260		
(Se^2, Cl^2)	22150	(Se, Cl^4)	46160
		(Te, Cl^4)	77380
(P, Cl^3)	75300	(P, Cl^5)	104990
(As, Cl^3)	71380		
(Sb, Cl^3)	91390	(Sb, Cl^5)	104870
(Bi, Cl^3)	90850		
(C, Cl^4)	28230		
(C^2, Cl^4)	6000		

In der Gruppe der Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen wächst die Bildungswärme mit dem Atomgewichte, dagegen beobachtet man keine derartige Regelmässigkeit in der Gruppe der Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Wismuthverbindungen. Zwar ist die Bildungswärme des Antimonchlorürs grösser als diejenige des Phosphorchlorürs, aber andererseits zeigt das Arsenchlorür eine geringere Bildungswärme als das Phosphorchlorür. Von den hier untersuchten Körpern zeigt für gleiche Chlormenge das Antimonchlorür die grösste Bildungswärme, nämlich 30460^c für jedes Atom Chlor, während z. B. Chlorwasserstoff nur 22000^c giebt, und das Wismuthchlorür schliesst sich in dieser Beziehung der Antimonverbindung sehr nahe an.

Vergleichen wir die Bildungswärme der höheren Chlorverbindungen mit derjenigen der niederen, so finden wir folgende Werthe:

Reaction	Wärmetönung	Reaction	Wärmetönung
(J^2, Cl^2)	11660^c	$(J Cl, Cl^2)$	15660^c
(Se^2, Cl^2)	22150	$(Se^2 Cl^2, 3 Cl^2)$	3 . 23390
(P, Cl^3)	75300	$(P Cl^3, Cl^2)$	29690
(Sb, Cl^3)	91390	$(Sb Cl^3, Cl^2)$	13480

Das erste Molecül, welches sich mit Jod verbindet, giebt demnach eine Wärmemenge von 11660^c, wenn Jod als fester, das Produkt dagegen als flüssiger Körper auftritt; für geschmolzenes Jod würde die Wärmetönung um 2970^c grösser sein, d. h. gleich 14630^c. Die Ueberführung von Jodchlorür in Chlorid giebt für jedes Molecül Chlor eine Wärmemenge von 15660^c; hier wird aber aus dem flüssigen Chlorür festes Chlorid, was die eigentliche Reactionswärme etwas erhöht; man darf daher wohl den Schluss ziehen, dass bei unverändertem Aggregatzustande der Körper das erste Chlormolecül, welches mit 1 Mol. Jod Jodchlorür bildet, eine ebenso grosse Wärme entwickelt wie ein Molecül Chlor, welches mit Chlorür sich zu Chlorid verbindet.

Ein ähnliches Verhalten zum Chlor zeigt Selen; denn hier giebt das erste Molecül Chlor, welches Selenchlorür bildet, 22150^c, während die folgenden drei, welche Tetrachlorid bilden, eine Wärmetönung 3 . 23390^c hervorbringen. Berücksichtigt man

nun, dass im ersten Falle aus festem Selen flüssiges Chlorür, im letzten Falle aus flüssigem Chlorür festes Chlorid entsteht, so wird man auch hier zu dem Schluss gelangen, dass bei unverändertem Aggregatzustande die Wärmemenge der Chlormenge bis zur Sättigung der Verbindung fast proportional ist.

Ein entschieden anderes Verhalten zeigen aber die beiden Chlorverbindungen des Phosphors, sowie auch diejenigen des Antimons. Bei der Bildung von Phosphorchlorür giebt jedes Molecül Chlor 50200^c^, aber die Aufnahme der letzten Chlormenge, durch welches das Chlorür in Chlorid übergeführt wird, giebt nur 29690^c^ für jedes Molecül Chlor. Noch grösser ist der Unterschied der successiven Wärmeentwicklungen bei der Bildung der Antimonchloride; die Bildung des Chlorürs giebt 60930^c^ pro Mol. Chlor, die Bildung des Chlorids aus dem Chlorür nur 13480^c^. Die 2 letzten Atome Chlor der Pentachloride werden demnach mit geringerer Stärke als die drei ersten festgehalten, und zwar beträchtlich schwächer im Antimon- als im Phosphorpentachlorid; dagegen sind die 3 Chloratome des Antimonchlorürs mit grösserer Wärmeentwicklung als diejenigen des Phosphorchlorürs gebunden. Die schwächere Bindung der zwei Chloratome der Pentachloride zeigt sich bei vielen Reactionen, und die starke chlorirende Wirkung des Antimonchlorids beruht eben auf der sehr schwachen Bindung der zwei Chloratome.

Eine ähnliche Erscheinung beobachteten wir schon bei den Sauerstoffverbindungen dieser Körper, sowie auch des Arsens, dessen höhere Chlorverbindung fehlt. Man hat nämlich:

Reaction	Wärmetönung	Reaction	Wärmetönung
$(P^2, O^3, 3H^2O)$	3.83440^c^	(PO^3H^3, O)	74900^c^
(As^2, O^3)	3.51560	(As^2O^3, O^2)	2.32350
		$(As^2O^3, O^2, 3H^2O)$	2.35760
$(Sb^2, O^3, 3H^2O)$	3.55810	(SbO^3H^3, O)	30680

Auch hier wird der Sauerstoff der niederen Oxydationsstufe mit grösserer Wärmeentwicklung für jedes Atom gebunden, als diejenige, welche die höhere Oxydation begleitet; und ebenso wie die Chlorverbindungen des Antimons den grössten Unterschied

darbieten, so ist es auch mit den Sauerstoffverbindungen desselben der Fall.

Die Chlorverbindungen des Kohlenstoffs zeigen eine ganz abweichende Erscheinung; die Bildungswärme der flüssigen Verbindungen ist:

$$(C, Cl^4) = 28230^c$$
$$(C^2, Cl^4) = 6000^c;$$

wenn nun aus der Verbindung C_2Cl_4 durch Aufnahme fernerer 4 Atome Chlor 2 Molecüle CCl_4 gebildet werden, so wird die Wärmetönung dieser 4 Atome Chlor

$$2 . 28230 - 6000 = 50460^c,$$

während die ersten 4 Atome Chlor nur 6000^c aufzuweisen hatten. Diese Anomalie lässt sich nur dadurch erklären, dass die beobachtete Bildungswärme der Chlorkohlenstoffe durch eine fremde Ursache in hohem Grade beeinflusst wird, und wir haben dieselbe schon vorher in der Spaltung des Kohlenstoffmolecüls gesucht und den Einfluss derselben auf 38380^c für jedes in die Verbindungen eintretende Atom Kohlenstoff geschätzt (vgl. Seite 109, auch weiter unten).

---

4. Oxychloride.

Die Oxychloride werden ebenso wie die Chloride durch Wasser zersetzt; die Wärmetönung der Zersetzung ist für die drei untersuchten Körper in der folgenden Tabelle enthalten:

Reaction	Wärmetönung	Produkte
(SO^2Cl^2, Aq)	62900^c	SO_3Aq und $2HClAq$
$(COCl^2, Aq)$	57970	CO_2Aq und $2HClAq$
$(POCl^3, Aq)$	72190	PO_4H_3Aq und $3HClAq$

Die Wärmetönung ist demnach sehr beträchtlich; die Zersetzung schreitet aber unter gewöhnlichen Bedingungen nur langsam fort.

Die Wärmetönung bei der Bildung dieser Verbindungen ist die folgende:

Reaction	Wärmetönung	Reaction	Wärmetönung
(S, O^2, Cl^2)	89780°	(SO^2, Cl^2)	18700°
(C, O, Cl^2)	55140	(CO, Cl^2)	26140
(P, O, Cl^3)	145960	(PCl^3, O)	70660
(Bi, O, Cl, H^2O)	88280		

Die linke Hälfte der Tabelle zeigt die beträchtliche Wärmeentwicklung bei der Bildung dieser Verbindungen aus den Elementen, die rechte Hälfte dagegen die Wärmetönung bei der Bildung derselben Körper aus den näher angegebenen Bestandtheilen. Die beiden ersten Werthe der letzten Gruppe zeigen, dass die Bildung des Sulfurylchlorids sowie des Carbonylchlorids durch Verbindung von Schwefeldioxyd oder Kohlenoxyd mit Chlor von einer Wärmetönung und zwar respective 18700 und 26140° begleitet ist, die bezüglich ihrer Grösse an die erinnert, welche wir oben für die Bildung der höheren Chlorverbindungen des Jods, Selens, Phosphors und Antimons aus den niederen Verbindungen nachgewiesen haben. Die Wärmeentwicklungen würden aber mehr verschieden sein, wenn das Sulfurylchlorid ebenso wie das Carbonylchlorid sich ohne Aenderung des Aggregatzustandes bildete, denn der Werth 18700° enthält auch die Verdampfungswärme der Verbindung, welche nach Herrn Ogier's Untersuchung 7070° ausmacht; eine Bildung des Sulfurylchlorids ohne Aenderung des Aggregatzustandes würde demnach nur 11630° entwickeln. Die entsprechende Bildung des Carbonylchlorids giebt dagegen 26140°, und folglich besitzt das Kohlenoxyd eine beträchtlich höhere Affinität zum Chlor als das Schwefeldioxyd.

Wenn man sich die Constitution des Sulfurylchlorids in der Art denkt, dass die Chloratome direkt vom Schwefelatom gebunden werden, was durch die Formel Cl_2SO_2 angedeutet wird, dann wird die Wärmetönung von 11630° bei der Bildung des Körpers aus Chlor und Schwefeldioxyd ohne Aenderung des Aggregatzustandes der Reactionswärme zwischen 1 Mol. Chlor und 1 Atom Schwefel gleichzusetzen sein. Nun fanden wir oben für die Bildungswärme der Verbindung S_2Cl_2 14260°, wenn der Schwefel als fester Körper reagirt, das Produkt dagegen flüssig

ist; für gasförmigen Schwefel und gasförmiges Produkt berechnet, würde die Reactionswärme um die Schmelz- und Verdampfungswärme der beiden Schwefelatome grösser, und um die Verdampfungswärme des Produktes kleiner ausfallen: jene ist nach Favre's Untersuchungen 5200°, diese kann zu etwa 7000° angenommen werden, und man findet für die Reaction zwischen gasförmigen Schwefel und Chlor mit gleichartigem Produkte die Wärmetönung 12460°. Diese Zahl nähert sich sehr dem Werth für die Reaction von Chlor auf Schwefeldioxyd, 11630°, und man darf daher wohl den Schluss ziehen, dass die Reactionswärme zwischen Schwefel und Chlor, Atom für Atom, bei unverändertem Aggregatzustande und constantem Drucke etwa 5815° ausmacht.

Eine Vergleichung der Bildungswärme des Carbonylchlorids mit derjenigen des Chlorkohlenstoffs giebt über die Reactionswärme zwischen Chlor und gasförmigem Kohlenstoff Aufschluss. Sind die Chloratome des Carbonylchlorids an das Kohlenstoffatom gebunden, so muss die Wärmetönung bei der Bildung desselben aus Kohlenoxyd und Chlor, 26140°, der Reaction zwischen 1 Mol. Chlor und 1 Atom Kohlenstoff, als Bestandtheil eines gasförmigen Körpers, entsprechen. Dagegen ist die beobachtete Bildungswärme der Chlorkohlenstoffe nur eine scheinbare, weil sie von der Dissociationswärme des Kohlenstoffmolecüls beeinflusst wird (Seite 372). Eine Vergleichung der Bildungswärme der beiden Verbindungen $C\,Cl_4$ und $C_2\,Cl_4$ im dampfförmigen Zustande giebt

$$2\,(C\,,Cl^4) - (C^2\,,Cl^4) = 42060 + 1150^{\circ} = 43210^{\circ};$$

und diese Grösse entspricht der Wärmetönung der Reaction zwischen 2 Mol. Chlor und gasförmigem Kohlenstoff, vermindert um die Grösse für die Bindung der Kohlenstoffatome des Perchloräthylens; wir wollen dieselbe mit v_2 bezeichnen. Die Reactionswärme zwischen 1 Mol. Chlor und 1 Atom gasförmigen Kohlenstoff sollte demnach $21605^{\circ} + 0{,}5\,.\,v_2$ sein. Wenn man für v_2 den wahrscheinlichen Werth desselben einführt, so wird die letzte Bestimmung der Reactionswärme für Chlor und gasförmigen Kohlenstoff sich nicht weit von der oben gefundenen Zahl, 26140°, entfernen, und muss die Reactionswärme wenigstens angenähert durch diese Zahlen bestimmt sein.

Schwefel- und Stickstoffverbindungen
des
Kohlenstoffs.

I.
Kohlenstoffsulfid, CS_2.

---

1. Bildungswärme des Kohlenstoffsulfids.

Das Kohlenstoffsulfid verbrennt leicht und bildet pro Molecül 1 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Schwefeldioxyd, doch entsteht durch weitere Oxydation des letzteren Körpers stets etwas Schwefeltrioxyd. Die Menge des letzteren ist von der Art der Verbrennung abhängig, und ist es nothwendig, die Menge des gebildeten Schwefeltrioxyds zu messen, wenn man die wahre Verbrennungswärme des Kohlenstoffsulfids aus der bei der gewöhnlichen Verbrennung beobachteten Wärmetönung berechnen will.

Aeltere Versuche von Favre und Silbermann hatten die scheinbare Verbrennungswärme für den Körper im flüssigen Zustande zu 258400^c angegeben (Annal. chim. phys. (3). 34, 450); das Resultat ist aus dem Gewicht des verbrannten Körpers berechnet und nicht für die Bildung von Schwefeltrioxyd berichtigt. Herr Berthelot hat kürzlich (l. c. (5), 23, 209) für die wahre Verbrennungswärme des gasförmigen Körpers 253300^c gefunden, und zwar unter Berücksichtigung der gebildeten Menge Schwefeltrioxyd, und berechnet für denselben im flüssigen Zustande die Verbrennungswärme zu 246600^c.

Meine unten mitzutheilenden Untersuchungen über diesen Körper geben für die wahre Verbrennungswärme des gasförmigen Körpers 265130^c, d. h. einen um 4 bis 5 Procent höheren Werth als nach den Versuchen Berthelot's. Der bedeutende Unterschied ist in der benutzten Methode begründet.

Herr Berthelot arbeitet nach der Explosionsmethode; ein geringes Gewicht von Kohlenstoffsulfid, etwa 0,14 Grm., wird durch Sauerstoff in den gasförmigen Zustand versetzt und explodirt. Nur die Menge des gebildeten Schwefeldioxyds wird durch Titrirung mit Jod gemessen, nicht aber die Menge der gebildeten Kohlensäure und auch nicht die des Trioxyds, so dass die Untersuchung durchaus keine Bürgschaft für die Art der Verbrennung darbietet; denn was garantirt wohl dafür, dass nicht einige Milligramm des Körpers der Oxydation entgangen sind, oder dass nicht eine partielle Verbrennung stattgefunden hat? Sehr bezeichnend ist in dieser Beziehung die Angabe Berthelot's, dass 17—33 Procent der ganzen Schwefelmenge sich nicht als Schwefeldioxyd nachweisen lässt, und bringt derselbe die fehlende Menge als Trioxyd in die Berechnung hinein. In meinen Versuchen wurden nur 2—6 Procent Schwefeltrioxyd gebildet, und scheinen deshalb jedenfalls die Bedingungen für eine normale Verbrennung im Explosionscalorimeter Berthelot's höchst ungünstig gewesen zu sein.

In meinen Versuchen wurden sämmtliche Verbrennungsprodukte: Kohlensäure, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd, bestimmt. Die Versuche wurden mit meinem gewöhnlichen Verbrennungscalorimeter durchgeführt. Das Kohlenstoffsulfid wurde als Dampf in trocknem Sauerstoff verbrannt (vgl. Seite 351); der grösste Theil des gebildeten Schwefeltrioxyds verdichtete sich im Verbrennungsraume und in der 2,8 Meter langen Spiralröhre. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte wurden durch einen Absorptionsapparat geleitet, der aus folgenden Theilen bestand:

1) Zur Absorption von Schwefeldioxyd und des als Dampf mitgeführten Trioxyds dienten a) ein kleines Gefäss mit 10—11 Grm. Jod und etwa 20 Cubikcentimeter Jodkaliumlösung, b) ein Liebig'scher Kugelapparat mit einer Jod-Jodkalium-Lösung und c) eine U-förmige Röhre mit mehreren Schichten von fein zerriebenem Jodkalium zur Absorption der fortgeführten Joddämpfe

und Filtrirung der Gase, der Rest der Röhre aber mit Chlorcalcium zum Trocknen der Luft gefüllt. Die Verbrennung wurde so lange fortgesetzt, bis die Jodlösung des ersten Gefässes ganz oder doch fast ganz entfärbt war. Der Apparat wurde vor und nach dem Versuche gewogen; der Unterschied ist das Gewicht des gebildeten Schwefeldioxyds und des mitgeführten Trioxyds. Die Gase verliessen den Apparat völlig nebelfrei.

2) Zur Absorption von Kohlensäure wurde die gewöhnliche Combination von einem Liebig'schen Kugelapparate mit starker Kalilauge und eine Röhre mit festem Kalihydrat benutzt.

Nach Beendigung eines jeden Verbrennungsversuches wurde die verbrauchte Jodmenge bestimmt; in den folgenden 4 Versuchen wurden im Ganzen 41,61 Grm. Jod durch die gebildete schweflige Säure in Jodwasserstoffsäure übergeführt, was einem Gewicht von 10,487 Grm. Schwefeldioxyd entspricht. Die Gewichtszunahme des Absorptionsapparates betrug aber 10,587 Grm.; folglich hatten die Gase ausser Schwefeldioxyd noch 0,100 Grm. Schwefeltrioxyd mitgeführt. Nach Beendigung der 4 Versuche wurde der Verbrennungsraum und die Spiralröhre des Calorimeters mit Wasser ausgespült und die Menge des gebildeten Schwefeltrioxyds bestimmt; gefunden wurden 0,556 Grm., was mit dem oben gefundenen Gewicht des als Dampf fortgeführten Trioxyds oder 0,100 Grm., ein Gesammtgewicht von 0,656 Grm. Schwefeltrioxyd giebt und 0,525 Grm. Schwefeldioxyd entspricht.

Die gebildete Kohlensäure wog in den 4 Versuchen 3,7870 Grm.; 1 Mol. CS_2 giebt für jedes Mol. CO_2 zwei Mol. SO_2, und entspricht das gefundene Gewicht Kohlensäure 11,017 Grm. Schwefeldioxyd. Nun wurde oben gefunden:

im Absorptions- apparat	10,487 Grm. SO_2	=	10,487 Grm. Schwefeldioxyd
	0,100 Grm. SO_3	=	0,080 „ „
im Calorimeter	0,556 Grm. SO_3	=	0,445 „ „
	Summa	=	11,012 Grm. Schwefeldioxyd
gebildet wurden	3,7870 Grm. CO_2	=	11,017 Grm. Schwefeldioxyd.

Diese Zahlen zeigen erstens eine völlige Uebereinstimmung zwischen dem Gewichte des verbrannten Körpers, man mag es aus dem Gewichte der gebildeten Kohlensäure oder der Schwefeloxyde berechnen, was eine vollständige Verbrennung des Kohlen-

stoffsulfids beweist; und zweitens geht aus denselben hervor, dass nur 4,8 Procent der ganzen Schwefelmenge sich durch die Verbrennung zu Trioxyd oxydiren, während 95,2 Procent Schwefeldioxyd bilden.

Nach den unten folgenden Versuchsdaten ist die Wärmetönung bei der normalen Verbrennung des Kohlenstoffsulfids als Dampf bei 20° zu Kohlensäure und Schwefeldioxyd für 1 Molecül CS_2:

$$(CS^2 : O^6) = 265130^c.$$

Da die latente Wärme des dampfförmigen Kohlenstoffsulfids 6400^c beträgt, so würde die Verbrennungswärme für flüssiges Kohlenstoffsulfid 258730^c sein; diese Grösse stimmt völlig mit der von Favre und Silbermann gefundenen, 258400^c, überein, aber letztere ist nicht für die Wärmetönung bei der Bildung von Schwefeltrioxyd berichtigt, und die Uebereinstimmung ist demnach zufällig.

Aus der Verbrennungswärme folgt in bekannter Weise die Bildungswärme des Kohlenstoffsulfids:

$$(C, S^2) + (CS^2 : O^6) = (C, O^2) + 2\,(S, O^2)$$
$$-26010^c + 265130^c = 96960^c + 142160^c.$$

Die untere Linie enthält die den Reactionen entsprechenden Wärmetönungen; die Bildungswärme des Kohlenstoffsulfids als dampfförmiger Körper bei 20^c ist demnach

$$(C, S^2) = -26010^c.$$

Die Bildung des Kohlenstoffsulfids aus seinen Elementen, amorphem Kohlenstoff und festem, monoklinischem Schwefel, ist von einer Wärmeabsorption von 26010^c begleitet. In der That zeigt aber Kohlenstoff eine nicht unbedeutende Affinität zum Schwefel, und die negative Verbindungswärme ist als eine Folge der Ueberführung des Schwefels und besonders des Kohlenstoffs in den gasförmigen Zustand zu betrachten. Wir fanden oben (Seite 112), dass 38380^c gebunden werden, wenn 1 Atom amorphen Kohlenstoffs in eine gasförmige Verbindung eintritt; demnach würde die Bildungswärme des gasförmigen Kohlenstoffsulfids um 38380^c grösser oder gleich + 12360^c werden, wenn das Kohlen-

stoffatom gasförmig reagirte. Auch der Uebergang des festen Schwefels in den gasförmigen Zustand drückt die Bildungswärme herab; bei einer Temperatur von 440° würde die Bildungswärme für gasförmige Bestandtheile und gasförmiges Produkt einen Werth von 20120^c erreichen.

---

2. Experimentelle Beilagen.

Das Kohlenstoffsulfid wurde als Dampf bei seinem Siedepunkte (46°) verbrannt; der Wasserwerth des Calorimeters war 2957,4 Gramm. In der folgenden Tabelle bezeichnet:

c das Gewicht der gebildeten Kohlensäure;

i das Gewicht des zur Oxydation des gebildeten Schwefeldioxyds nöthigen Jods;

s_1 das Gewicht des der Jodmenge entsprechenden Schwefeldioxyds;

s das Gewicht des der Kohlensäure entsprechenden Schwefeldioxyds;

s_2 das Gewicht des zu Schwefeltrioxyd oxydirten Schwefeldioxyds;

v die Anzahl Molecüle Schwefeltrioxyd, welche einem Mol. CS_2 entsprechen würden;

k die zur Verbrennung zugeführte Sauerstoffmenge in Litern;

T, t_a und t_b die Temperatur der Luft und des Calorimeters vor und nach der Verbrennung;

g die Dauer der Verbrennung in Minuten;

R_1 die Wärmeentwicklung für 1 Mol. CS_2, die nach der folgenden Formel berechnet wird:

$$R = \frac{2957,4 \,.\, 44}{c}\left[t_b - t_a + 0,0026 \cdot g\left(\frac{t_a + t_b}{2} - T + 0,55\right)\right];$$

R das mit Berücksichtigung der Wärmetönung für die Bildung von Schwefeltrioxyd berichtigte Resultat.

$(CS^2 : O^6)$

No.	998	999	1000	1001
c	0,8512gr.	1,0112gr.	0,9005gr.	1,0241gr.
i	9,240	11,222	9,605	11,552
s_1	2,328	2,828	2,420	2,911
s	2,476	2,942	2,620	2,979
s_2	0,148	0,114	0,200	0,060
v	0,120Mol.	0,078Mol.	0,152Mol.	0,040Mol.
k	2,60Ltr.	2,90Ltr.	2,00Ltr.	2,35Ltr.
T	20,1°	19,7°	20,1°	19,7°
t_a	18,710	17,974	18,335	18,089
t_b	20,460	20,062	20,206	20,200
g	8,5Min.	9,0Min.	7,0Min.	7,2Min.
R_1	267530c	268300c	269640c	268230c
v.32160c	3860	2510	4890	1290
R	263670c	265790c	264750c	266940c

Die Grösse 32160c, mit welcher v multiplicirt wird, um die Berichtigung wegen der Bildung der v Mol. Schwefeltrioxyd zu erhalten, stellt die Wärmetönung bei der Bildung von flüssigem Schwefeltrioxyd aus dem gasförmigen Dioxyd dar. Der Mittelwerth der Resultate ist 265290c. Diese Grösse bedarf doch noch zwei kleiner Correctionen; erstens wird eine geringe Menge Schwefeltrioxyd als Dampf aus dem Calorimeter hinaus geführt, während die eben besprochene Berichtigung eine völlige Condensation im Calorimeter voraussetzte; da nun für jedes Mol. CS_2 durchschnittlich 0,0154 Mol. SO_3 als Dampf entweicht, und da die latente Wärme des Dampfes nach Herrn Berthelot 10030c für 1 Mol. SO_3 beträgt, so wird der Werth dieser Berichtigung + 150c. Zweitens ist das Kohlenstoffsulfid als Dampf bei seinem Siedepunkte ins Calorimeter hineingebracht; der Unterschied der Temperatur des Dampfes und des Calorimeters ist also 46° — 20° = 26°, und da die Molecularwärme des gasförmigen Kohlenstoffsulfids nach Regnault 11,9c ausmacht, so muss die beobachtete Verbrennungswärme um 26 . 11,9c vermindert werden; die beiden Berichtigungen,

$150^c - 310^c = -160^c$, führen alsdann zur **Verbrennungswärme des gasförmigen Kohlenstoffsulfids bei etwa 20°:**

$$(CS^2:O^6) = 265130^c;$$

wonach, wie oben nachgewiesen, die Wärmetönung bei der Bildung des Kohlenstoffsulfids im dampfförmigen Zustande aus rhombischem Schwefel und amorphem Kohlenstoff -26010^c ausmacht.

II.

Carbonylsulfid, COS.

1. Darstellung des Carbonylsulfids.

Das Carbonylsulfid bildet sich bekanntlich sowohl bei der Zersetzung des Rhodankaliums durch Schwefelsäure als auch direkt aus Kohlenoxyd und Schwefeldampf. Die Reindarstellung des Körpers geschieht in der Weise, dass man aus dem Produkt durch alkoholische Kalilösung äthylmonosulfocarbonsaures Kali, $KO.CS.OC_2H_5$ bildet, welches Salz durch Krystallisation aus absolutem Alkohol gereinigt werden kann, und durch Zersetzung mittelst verdünnter Chlorwasserstoffsäure reines Carbonylsulfid liefert (Salomon, Journal f. prakt. Chemie (2) Band 5, Seite 476). Das in dieser Weise aus Rhodankalium dargestellte Produkt zeigte aber bei der Verbrennungsanalyse einen zu hohen Kohlenstoffgehalt, und wählte ich deshalb die direkte Bildung des Carbonylsulfids aus Kohlenoxyd und Schwefel, um fremde Körper möglichst auszuschliessen. Die Reaction verläuft schnell, wenn Kohlenoxyd und Schwefeldampf bei geeigneter Temperatur durch ein mit Bimsstein gefülltes Glasrohr geleitet werden, und im Laufe einer Stunde kann man leicht etwa 100 Gramm des genannten Salzes darstellen. Das Salz wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, gepresst, über Kalk getrocknet und dann durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Das sich entwickelnde Gas wurde mit Wasser von 0° gewaschen, alsdann getrocknet und im Queck-

silbergasometer aufgefangen. Die Reinheit des Gases geht aus den bei der Verbrennung gebildeten Produkten hervor.

Wie bei der oben besprochenen Verbrennung des Kohlenstoffsulfids wurden auch hier sämmtliche Verbrennungsprodukte, Kohlensäure, schweflige Säure und Schwefelsäure, bestimmt. Die Produkte der Verbrennung wurden in der beim Kohlenstoffsulfid beschriebenen Weise durch eine Lösung von Jod in Jodkalium geleitet, wodurch die schweflige Säure oxydirt wird und gleichzeitig Dämpfe von Schwefeltrioxyd zurückgehalten werden. Nach beendetem Versuche wurde der Rest des Jods durch unterschwefligsaures Natron bestimmt, alsdann der Säuregehalt der Lösung durch Titrirung mit Natronlauge gemessen. Schliesslich wurde durch Ausspülen des Calorimeters das in demselben verdichtete Schwefeltrioxyd durch Titrirung der Flüssigkeit ermittelt. Aus der unten folgenden Tabelle geht die Menge der verschiedenen Produkte hervor; dieselbe hatte in Molecülen ausgedrückt den folgenden Betrag:

im Versuch No.	1002	1003
Schwefeldioxyd	0,03546	0,04052 Mol.
Schwefeltrioxyd	0,00298	0,00381 Mol.
Summa	0,03844	0,04433 Mol.
Kohlensäure	0,03888	0,04455 Mol.
Unterschied	0,00044	0,00022 Mol.

An Kohlensäure wurde demnach in dem ersten Versuche etwa 1 Procent, im zweiten 0,5 Procent mehr gefunden, als der nachgewiesenen Schwefelmenge entspricht. Ob dieser Unterschied von einem möglicherweise unvermeidlichen geringen Gehalt des Gases an Kohlensäure herrührt oder aus zufälligen Ursachen, ist schwer zu entscheiden. Ich habe in der Berechnung der thermischen Versuche die gefundene Quantität Schwefel der Verbrennungsversuche als Grundlage benutzt.

2. Experimentelle Daten.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie in den Versuchen mit Kohlenstoffsulfid; der Wasserwerth des Calorimeters ist 2957,4 Grm. In der folgenden Tabelle bezeichnet:

c das Gewicht der gebildeten Kohlensäure in Grm.;
c_1 dasselbe in Molecülen ausgedrückt;
s die zur Oxydation der schwefligen Säure verwendete Jodmenge, in Molecülen ausgedrückt;
u den Säuregehalt der entstandenen Lösung (die Einheit 2 Mol. Natronhydrat entsprechend);
s_1 Mol. Schwefeltrioxyd mit den Gasen fortgeführt;
s_2 Mol. Schwefeltrioxyd im Calorimeter verdichtet;
k das zur Verbrennung hinzugeführte Volumen der Sauerstoffmenge in Litern angegeben;
T, t_a, t_b, R_1 und R wie Seite 379.

($COS:O^3$)

No.	1002	1003
c	1,7108 gr.	1,9602 gr.
c_1	0,03888 Mol.	0,04455 Mol.
s	0,03546	0,04052
u	0,07270	0,08225
$s_1 = u - 2s$	0,00178	0,00121
s_2	0,00120	0,00260
$s + s_1 + s_2$	0,03844	0,04433
T	20,7°	20,7°
t_a	19,610	19,570
t_b	21,351	21,557
$R_1 = \frac{2957,4\,(t_b - t_a)}{s + s_1 + s_2}$	133950 c	132590 c
R	131920 c	130100 c

R_1 bezeichnet die auf 1 Atom Schwefel in den Verbrennungsprodukten berechnete Wärmeentwicklung des Versuches. Für die Bildung der geringen Menge Schwefeltrioxyd ist nun eine Wärmemenge von R_1 abzuziehen, um die der normalen Ver-

brennung entsprechende Wärmeentwicklung zu erhalten. Es sind im Calorimeter s_2 Mol. Schwefeltrioxyd verdichtet, dagegen als Dampf s_1 Mol. fortgeführt; die anzubringende Berichtigung wird deshalb (vgl. Seite 380)

$$\frac{32160^c \cdot s_2 + 22130^c\, s_1}{s + s_1 + s_2}$$

oder in runden Zahlen beziehungsweise 2030^c und 2490^c, und die Verbrennungswärme des Carbonylchlorids wird alsdann

$$(COS:O^3) = 131010^c.$$

---

3. Bildungswärme.

Aus der Verbrennungswärme des Carbonylsulfids folgt die Bildungswärme desselben, da

$$(C, O, S) + (COS:O^3) = (C, O^2) + (S, O^2),$$

und durch Benutzung der bekannten Werthe der drei Reactionen findet man für die gesuchte Wärmetönung

$$(C, O, S) = 37030^c,$$

d. h. die Bildung von gasförmigen Carbonylsulfid aus amorphem Kohlenstoff, rhombischem Schwefel und gasförmigem Sauerstoff giebt eine Wärmeentwicklung von 37030^c. Wenn man von diesem Werthe die Bildungswärme des Kohlenoxyds, 29000^c, abzieht, so folgt

$$(CO, S) = 8030^c,$$

d. h. die Wärmetönung bei der Bildung des Carbonylsulfids aus Kohlenoxyd und rhombischem Schwefel beträgt 8030^c. Für diese Reaction fand Herr Berthelot -3600^c.

Für eine Temperatur, bei welcher der Schwefel im dampfförmigen Zustande reagirt, würde die Wärmetönung noch höher ausfallen; bei 440° ist der Unterschied 4020^c, so dass die Bildung des Carbonylsulfids beim Siedepunkte des Schwefels 12040^c beträgt; eine fernere Erhöhung der Temperatur scheint fast keine Aenderung der Wärmetönung hervorzubringen; kaum $0,5^c$ für jeden Grad.

Die Affinität des Kohlenoxyds zum Schwefel ist demnach positiv, selbst wenn man sich die Bildung der Verbindung durch die Reaction des festen Schwefels vor sich gehend denkt, aber für Temperaturen über dem Siedepunkte des Schwefels, bei welchen die Vereinigung der Bestandtheile faktisch stattfindet, ist die Wärmetönung 12040^c. Die Grösse dieser Wärmeentwicklung ist beträchtlich geringer als die, welche wir für die Bildung des Carbonylchlorids fanden, 26140^c, wenn dasselbe aus Kohlenoxyd und Chlor gebildet wird. Die Zusammenstellung

$$(CO, O) = 67960^c$$
$$(CO, Cl^2) = 26140$$
$$[CO, S] = 12040 \quad \text{bei } 440^0$$

zeigt die Reactionswärme des Kohlenoxyds, wenn dasselbe sich mit Sauerstoff, Chlor oder Schwefel verbindet und sowohl Bestandtheile als Produkte gasförmig sind; alle drei Werthe ändern sich nur wenig mit der Temperatur, und deshalb ist für die beiden ersten Reactionen die Reactionswärme bei etwa 20^0 angegeben. Wir finden in diesen Zahlen dieselbe Reihenfolge wie in den Reactionen zwischen Wasserstoff und denselben Körpern:

$$[H^2, O] = 58070^c \quad \text{bei } 100^0$$
$$(H^2, Cl^2) = 44000$$
$$[H^2, S] = 9800 \quad \text{bei } 440^0.$$

Auch hier ist die Temperatur so gewählt, dass die Körper bei derselben als Dampf auftreten.

Das Carbonylsulfid steht bezüglich seiner Zusammensetzung in der Mitte zwischen Kohlensäure und Kohlenstoffsulfid; auch die Constitution dieser 3 Körper ist eine ähnliche, was sowohl aus ihren bekannten Eigenschaften als aus der Bildungswärme hervorgeht; wir fanden:

$$(O, C, O) = 96960^c$$
$$(S, C, O) = 37030$$
$$(S, C, S) = -26010.$$

Sollte nun die Bildungswärme des Carbonylsulfids genau die Mitte zwischen derjenigen der Kohlensäure und des Kohlenstoffsulfids einnehmen, so müsste dieselbe gleich

$$\tfrac{1}{2}(96960^c - 26010^c) = 35475^c$$

sein; sie ist aber nun 37030^c oder um 1555^c grösser, doch ist die Annäherung so beträchtlich, dass sie keine zufällige sein kann.

Ein ähnliches Verhältniss beobachten wir in der Bildungswärme der drei Körper, CO_2, $COCl_2$ und CCl_4; hier steht bezüglich der Zusammensetzung $COCl_2$ in der Mitte zwischen CO_2 und CCl_4, nähert sich aber durch seine Eigenschaften am meisten der Kohlensäure. Die Bildungswärme dieser 3 Körper für den gasförmigen Zustand der Produkte ist:

$$(O, C, O) = 96960^c$$
$$(Cl^2, C, O) = 55140$$
$$(Cl^2, C, Cl^2) = 21030.$$

Der Mittelwerth von 96960^c und 21030^c ist 58995^c, während für die Bildungswärme des Carbonylchlorids 55140^c gefunden wurde; es ist also ein Unterschied von 3855^c vorhanden.

Während wir für das Carbonylsulfid einen um 1555^c kleineren Werth als den mittleren für die beiden verwandten Körper fanden, ist die Bildungswärme des Carbonylchlorids um 3855^c grösser. Eine wahrscheinliche Erklärung dieser Abweichungen möchte wohl die sein, dass bei der Bildung der symmetrischen Molecüle OCO, SCS und Cl_2SCl_2 die Wärmetönung nur von der Reaction des Kohlenstoffs auf respective Sauerstoff, Schwefel oder Chlor abhängig sein wird und sehr wahrscheinlich gleich gross ist für jedes der beiden Sauerstoffatome, wie auch für jedes der beiden Schwefel- oder vier Chloratome. Wenn nun bei der Bildung der Verbindungen SCO und Cl_2CO keine andere Reaction stattfände als zwischen dem Kohlenstoff und den beiden anderen Bestandtheilen des Molecüls, dann würde höchst wahrscheinlich die Bildungswärme des Carbonylsulfids die Mitte zwischen derjenigen der Kohlensäure und des Kohlenstoffsulfids einnehmen, und Aehnliches würde für das Carbonylchlorid gelten. Nun findet aber sehr wahrscheinlich gleichzeitig eine Reaction zwischen diesen beiden Bestandtheilen statt, in dem ersten Falle zwischen Schwefel und Sauerstoff, im zweiten zwischen Chlor und Sauerstoff. Da nun die Affinität zwischen Schwefel und Sauerstoff positiv, diejenige zwischen Chlor und Sauerstoff dagegen negativ ist, wenn man die Affinität aus der Wärmetönung bei der Vereinigung dieser

Körper ableitet, so liegt es sehr nahe, dass eben durch diese Nebenreactionen die Bildungswärme des Carbonylsulfids etwas höher, diejenige des Carbonylchlorids etwas niedriger als der berechnete Mittelwerth ausfallen muss.

III.

Cyan, C_2N_2.

Das für diese Untersuchung nöthige Cyan wurde durch Zersetzung von gut getrocknetem Quecksilbercyanid mit Quecksilberchlorid dargestellt; bei schwacher Erwärmung schmilzt die Mischung; es bildet sich Quecksilberchlorür und Cyan, von welchem letzteren die Hälfte sich leicht und regelmässig bei der niedrigen Temperatur entwickelt, der Rest aber als Paracyan zurückbleibt. Anfangs bildet sich stets etwas Kohlensäure durch den Einfluss der im Gefässe sich befindenden atmosphärischen Luft; bald zeigt sich aber das sich entwickelnde Gas kohlensäurefrei. Das Cyan wurde von einem Quecksilbergasometer aufgenommen und von demselben in geregeltem Strome zum Calorimeter geführt, wo die Verbrennung desselben durch trocknen Sauerstoff stattfand.

Der Wasserwerth des mit 1900 Grm. Wasser gefüllten Calorimeters war 1953,5. Die Berechnung der 1 Mol. Cyan entsprechenden Wärmemenge geschieht durch die folgende Formel:

$$R = (t_b - t_a + \varphi) \frac{1953{,}5 \,.\, 88}{c},$$

in welcher c das Gewicht der durch die Verbrennung gebildeten Kohlensäure darstellt und φ nach der Formel (4) Seite 286 berechnet wird. Eine geringe Menge Stickstoffoxyd, welche sich stets bei dieser Verbrennung bildet, wurde durch eine concentrirte Chromsäurelösung absorbirt, indem die Verbrennungsprodukte eine U-förmige Röhre, welche mit Chromsäurelösung befeuchteten Bimsstein enthielt, durchstrichen.

C_2N_2

No.	T	t_a	t_b	g	k	c	R
1004	19,3°	17,256°	21,360°	5 Min.	3,5 Ltr.	2,7284 gr.	259400c
1005	19,5	18,118	21,254	10	2,0	2,0810	260300
1006	19,4	18,159	20,685	8	3,1	1,6786	259610
1007	19,4	18,129	20,784	9	3,3	1,7676	259180

Die Verbrennungswärme des Cyans ist demnach

$$(C^2N^2, O^4) = 259620^c,$$

und setzt sich aus den Gliedern

$$(C^2N^2, O^4) = 2(C, O^2) - (C^2, N^2)$$

zusammen. Wenn (C, O^2) wie oben gleich 96960^c gesetzt wird, so folgt für die Bildungswärme des Cyans

$$(C^2, N^2) = -65700^c.$$

Die Bildung des Cyans aus seinen Elementen ist von einer sehr beträchtlichen Wärmeabsorption begleitet; ähnliche starke Wärmeabsorption beobachtet man bei der Bildung vieler Kohlenstoffverbindungen, die keinen Sauerstoff enthalten und deren Kohlenstoff nicht mit Wasserstoff gesättigt ist. Ich habe schon öfters darauf hingewiesen, dass diese Wärmeabsorption hauptsächlich der Dissociationswärme des Kohlenstoffmolecüls entspricht; die Grösse des Einflusses fanden wir auf 1 Atom Kohlenstoff berechnet zu 38380^c, und für die zwei Kohlenstoffatome des Cyans demnach zu 76760^c; wird dieser Werth zur scheinbaren Bildungswärme des Cyans addirt, so erhält man

$$[C^2, N^2] = +11060^c$$

für die Bildung des Cyans aus gasförmigem Kohlenstoff.

IV.

Cyanwasserstoff, CNH.

Wasserfreier, flüssiger Cyanwasserstoff wurde durch eine geringe Menge Stickstoff vergast und vom Quecksilbergasometer aufgenommen. Die Verbrennung des Cyanwasserstoffs geschah wie die des Cyans; doch muss bei der Berechnung der Versuche auf das sich bildende Wasser Rücksicht genommen werden; die Formel wird sonach

$$R = (t_b - t_a + \varphi + 0{,}000234\, k\, t_c)\,\frac{1953{,}5\,.\,44}{c},$$

wenn für φ der Seite 286 Formel (4) angegebene Werth und

$$t_c = \frac{t_a + t_b}{2} + 0{,}5^0$$

gesetzt wird; wie vorher ist der Wasserwerth 1953,5 Grm. und c das Gewicht der Kohlensäure in Grammen.

CNH

No.	T	t_a	t_b	g	k	c	R
1008	19,0°	18,025°	20,051°	8 Min.	1,75 Ltr.	1,1109 gr.	158030c
1009	19,0	17,736	20,296	10	1,85	1,3980	158860
1010	19,5	17,975	21,095	13	3,05	1,7049	158690
1011	19,4	18,488	20,433	8	1,90	1,0618	158900

Die Verbrennungswärme des gasförmigen Cyanwasserstoffs ist also

$$(CNH, O^{\frac{5}{2}}) = 158620^c,$$

und aus den folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$158620^c = (C, O^2) + \tfrac{1}{2}(H^2, O) - (C, N, H).$$

Die Bildungswärme des gasförmigen Cyanwasserstoffs wird demnach

$$(C, N, H) = -27480.$$

Ebenso wie die Bildungswärme des Cyans ist auch die des Cyanwasserstoffs negativ, aber in geringerem Grade, weil hier nur 1 Atom Kohlenstoff zugegen ist. Für die Bildung aus hypothetischem gasförmigen Kohlenstoff würde die Wärmetönung um 38380ᶜ höher werden oder

$$[C, N, H] = +10900^c.$$

Die eigentliche Reactionswärme würde dann der oben für Cyan (11060ᶜ) gefundenen fast gleich sein.

Für die Reaction von Cyan auf Wasserstoff erhält man, da 1 Mol. Cyan und 1 Mol. Wasserstoff zwei Molecüle Cyanwasserstoff geben:

$$(C^2N^2 : H^2) = 2(C, N, H) - (C^2, N^2) = -54960 + 65700^c,$$

die Reaction ist von einer Wärmeentwicklung begleitet, welche 10740ᶜ beträgt und fast dieselbe ist, wie die Bildungswärme des Cyans und des Cyanwasserstoffs für gasförmigen Kohlenstoff berechnet (11060ᶜ und 10900ᶜ). Zur Vergleichung stelle ich die Wärmetönung verwandter Reactionen, wie die Bildung von Chlorwasserstoff aus Chlor und Wasserstoff, von Methan aus Aethan und Wasserstoff u. s. w., zusammen.

Reaction	Wärmetönung
$H^2 + Cl^2 = 2HCl$	44000ᶜ
$H^2 + C^2H^6 = 2CH^4$	14940
$H^2 + Br^2_{gas} = 2HBr$	12260
$H^2 + C^2N^2 = 2CNH$	10740
$H^2 + J^2_{gas} = 2HJ$	− 620

Die Wärmetönung der Reaction zwischen Wasserstoff und Cyan nähert sich also am meisten derjenigen zwischen Wasserstoff und Brom, wenn dieser Körper als gasförmig angenommen wird.

V.

Rückblick auf die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metalloiden.

Der vierte Band dieses Werkes ist, wie schon erwähnt, einer eingehenden Untersuchung der Kohlenstoffverbindungen oder sogenannten organischen Körper gewidmet, während die hier mitgetheilten Untersuchungen sich mit den einfachsten, wesentlich nur binären Verbindungen des Kohlenstoffs beschäftigt haben. Die numerischen Resultate dieser Untersuchungen sind in der Tabelle XIV des folgenden Abschnittes zusammengestellt; derselben sind die Zahlen der hier folgenden Tabelle, welche die Bildungswärme der 1 und 2 Atome Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Chlor wiedergiebt, entlehnt. Die Produkte sind alle als gasförmige angenommen; von den Bestandtheilen der Verbindungen sind Kohlenstoff und Schwefel feste Körper. Die Verbindungen sind in der Tabelle nach dem Kohlenstoffgehalt und der Grösse der Bildungswärme bei constantem Volumen geordnet.

Verbindung	Bildungswärme	Verbindung	Bildungswärme
C_2N_2	− 65700^c	CNH	− 27480^c
C_2H_2	− 48170	CS_2	− 25430
C_2H_4	− 3290	CCl_4	+ 20450
C_2Cl_4	− 1730	CH_4	+ 21170
C_2H_6	+ 27400	CO	+ 29290
		COS	+ 37320
		$COCl_2$	+ 54850
		CO_2	+ 96960

Von den Verbindungen, welche 2 Atome Kohlenstoff enthalten, zeigt nur eine, nämlich das Aethan, eine positive Bildungswärme, 27400^c; während die negative Bildungswärme der anderen Verbindungen einen um so grösseren absoluten Werth annimmt,

je weniger Wasserstoff- oder Chloratome die Verbindung enthält, so dass derselbe für Cyan die beträchtliche Höhe von -65700^c erreicht.

In der zweiten Abtheilung, welche die Verbindungen mit 1 Atom Kohlenstoff enthält, findet man fast überall eine höhere Bildungswärme, am grössten für die Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, kleiner für die gesättigten Wasserstoff- und Chlorverbindungen, noch kleiner für Cyanwasserstoff und Kohlenstoffsulfid, in deren Zusammensetzung kein Sauerstoff und in ersterer nur 1 Atom Wasserstoff eintritt.

Man kann aus dieser oberflächlichen Betrachtung der Zahlen schon den Schluss ziehen, dass von den besprochenen Metalloiden der Sauerstoff die grösste Affinität zum Kohlenstoff hat, Chlor und Wasserstoff eine geringere, Schwefel und Stickstoff die geringste. Ferner geht hervor, dass eine Vermehrung des Kohlenstoffgehalts der Molecüle von 1 zu 2 Atomen die Bildungswärme der Verbindungen beträchtlich vermindert; so ist der Unterschied zwischen der Bildungswärme des Aethylens und des Methans, C_2H_4 und CH_4, deren Molecüle eine gleich grosse Anzahl Wasserstoffatome enthalten, -24460^c; ebenso der Unterschied zwischen Perchloräthan und Kohlenstofftetrachlorid, C_2Cl_4 und CCl_4, die im Molecül gleich viele Chloratome enthalten, -22180^c.

Aehnliche Betrachtungen führten uns schon vorher (vgl. Seite 102 ff.) zu dem Schluss, dass die verhältnissmässig geringe Bildungswärme der meisten Kohlenstoffverbindungen, besonders derjenigen, welche mehrere Kohlenstoffatome enthalten, von einer beträchtlichen Dissociations- und Vergasungswärme des Kohlenstoffs herrühren muss, d. h. dass eine beträchtliche Wärmemenge erforderlich ist, um das Molecül des festen Kohlenstoffs in Atome zu spalten und dieselben in den Zustand zu versetzen, in welchem sie als Bestandtheile gasförmiger Verbindungen reagiren können.

Aus einer Betrachtung der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe folgerten wir weiter (vgl. Seite 109), dass diese Wärmemenge für jedes in eine gasförmige Verbindung eintretende Kohlenstoffatom 38380^c ausmacht; dieser Schluss stützt sich wesentlich auf die Voraussetzung, dass die beiden Sauerstoffatome des Kohlenstoffdioxyds gleichwerthig sind und mit derselben Wärmemenge vom Kohlenstoffatom gebunden werden. Alsdann

müsste die Wärmeentwicklung bei der Bildung des Kohlenoxyds halb so gross sein wie diejenige der Bildung des Dioxyds, vorausgesetzt, dass der Kohlenstoff als gasförmiger Körper reagirt; die Wärmetönung der Bindung der einzelnen Sauerstoffatome müsste alsdann gleich der Verbrennungswärme des Kohlenstoffoxyds bei constantem Volumen, also 67670^c sein.

Die schon mitgetheilten Untersuchungen haben mehrere Thatsachen zur weiteren Begründung dieser Hypothese beigebracht. So fanden wir (vgl. Seite 294 ff.), dass die Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure in wässriger Lösung durch Oxydation von Kohlenoxyd Wärmemengen entwickelt, die sich wie 1:2 verhalten:

$$(2\,CO, O, Aq) = 1 . 73920^c$$
$$(2\,CO, O^2, Aq) = 2 . 73840,$$

d. h. dass die Wärmeentwicklung der Sauerstoffmenge proportional ist, und dass unter gleichen Umständen die Bildungswärme der Oxalsäure gleich dem Mittelwerth derjenigen zweier Molecüle Kohlenoxyd und zweier Molecüle Kohlensäure ist.

Zu einem ähnlichen Resultate führte die Untersuchung über Carbonylsulfid und Carbonylchlorid; auch hier zeigte sich (vgl. Seite 359 und 385), dass die Bildungswärme desselben in der Mitte zwischen derjenigen des Kohlendioxyds und des Kohlensulfids, respective des Tetrachlorids, liegt, obgleich die Uebereinstimmung hier nicht eine so vollständige ist wie für Kohlenoxyd, Oxalsäure und Kohlensäure; indessen habe ich dort versucht, eine wahrscheinliche Ursache für diese Abweichung zu entwickeln. Wenn nun die successive Substitution des Schwefels des CS_2 durch Sauerstoff, wodurch die Verbindungen COS und CO_2 entstehen, sowie auch des Chlors der Verbindung CCl_4, wodurch $COCl_2$ und CO_2 entstehen, eine gleich grosse Wärmetönung für jedes der beiden eintretenden Sauerstoffatome darbietet, so darf man wohl annehmen, dass jedes der Sauerstoffatome des Kohlendioxyds mit derselben Wärmeentwicklung gebunden wird wie dasjenige des Kohlenoxyds, wie es also die Hypothese fordert.

Nehmen wir nun die Dissociations- und Vergasungswärme des Kohlenstoffs zu 38380^c für jedes Kohlenstoffatom an, so finden wir als Bildungswärme der Körper, wenn alle Bestandtheile im gasförmigen Zustande reagiren, die in der folgen-

den Tabelle enthaltenen Werthe. In der vorhergehenden Tabelle ist der Schwefel als fester Körper angenommen; um auch diesen als gasförmigen Körper bei der gemeinschaftlichen Temperatur von 18—20° reagirend betrachten zu können, ist in der folgenden Tabelle die Wärmetönung der Schwefelverbindungen für jedes Schwefelatom um 4240c erhöht worden.

Bildungswärme für gasförmige Bestandtheile und Produkte.

Verbindung	Bildungswärme	Verbindung	Bildungswärme
C_2N_2	11060c	CNH	10900c
C_2H_2	28590	CS_2	21430
C_2H_4	73470	CCl_4	58830
C_2Cl_4	75030	CH_4	59550
C_2H_6	104160	CO	67670
		COS	79940
		$COCl_2$	93230
		CO_2	135340

Die Tabelle zeigt, wie die vorhergehende, dass Sauerstoff die grösste Wärmetönung, Wasserstoff und Chlor eine geringere, aber fast gleich starke Wärmeentwicklung bei ihrer Verbindung mit Kohlenstoff aufzuweisen haben; beträchtlich geringer wird sie für Schwefel und Stickstoff. Aber aus der Tabelle geht gleichzeitig die Grösse der wahren Reactionswärme hervor; sie wird für Kohlenstoff und

1 Atom Sauerstoff 67670c
1 „ Wasserstoff 14888
1 „ Chlor 14208
1 „ Schwefel 10715
1 „ Stickstoff 5530 — x,

wenn wir die ersten 4 Werthe allein aus der Bildungswärme der 1 Atom Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen berechnen; der letzte Werth liesse sich aus der Bildungswärme des Cyans ableiten, wenn die Constitution dieses Körpers genauer festgestellt wäre, d. h. wenn die Bindungsart der 4 Atome des Molecüls näher bekannt wäre. Wird die Wärmetönung bei der Spaltung des

[olecüls $N_2 C_2$ in zwei Partikeln NC gleich $-2x$ gesetzt, so
ird die Reactionswärme für Kohlenstoff und Stickstoff gleich
$(11060 - 2x)$.

Die letzten Werthe sollen nun dazu dienen, die Grösse der
erschiedenen Affinitäten zu veranschaulichen; zu einer näheren
estimmung ist eine ausgedehntere Untersuchung nöthig, und werde
h im vierten Bande diese Probleme einer eingehenderen Be-
prechung unterwerfen, nachdem das umfangreiche Material erst
orgelegt ist (vergleiche übrigens Seite 96—113).

Tabellarische Zusammenstellung

der

numerischen Resultate der Untersuchung über die Bildungswärme der Verbindungen der Metalloide.

Die in den vorangehenden Abschnitten dieses Bandes niedergelegten Untersuchungen sind wesentlich nur auf Verbindungen zwischen Metalloiden gerichtet. Die zahlreichen numerischen Resultate derselben bieten ein reiches Material dar für eine Bearbeitung der chemischen Processe zwischen den Metalloiden in dynamischer Richtung. Um die Benutzung derselben für solche Zwecke zu erleichtern und um einen gedrängten Ueberblick über diesen Abschnitt meiner Untersuchungen darzubieten, habe ich in den folgenden Tabellen die gewonnenen numerischen Werthe in systematischer Form zusammengestellt, und zwar habe ich aus der sehr grossen Anzahl von chemischen Processen, deren Wärmetönungen aus den vorliegenden Daten berechnet werden können, diejenige ausgewählt, welche von wesentlich fundamentaler Bedeutung sind, und durch deren Combination man leicht Aufschluss über die Wärmephänomene von mehr zusammengesetzten Processen erhalten kann.

Das für die Gruppirung dieser vielen Zahlen zu Grunde liegende Princip ergiebt sich leicht aus einer Betrachtung der Tabellen selbst; dieselben enthalten so viele Hauptgruppen als untersuchte Metalloide, und jede Gruppe enthält die Verbindungen desselben Metalloids mit den übrigen Metalloiden. Um aber eine Wiederholung derselben Grössen möglichst zu vermeiden, habe ich meistens das elektropositive Metalloid der durch die Reactionen entstehenden Verbindungen zur faktischen Grundlage der Gruppirung benutzt; so wird man alle Verbindungen des Phosphors, wie die Säuren und Chlorverbindungen desselben, in der Gruppe „Phosphor“ vorfinden, ebenso die Säuren, Chlorverbindungen,

Wasserstoffverbindungen des Schwefels unter „Schwefel", während n der Gruppe „Sauerstoff" und „Wasserstoff" nur die einfachen Sauerstoff- oder Wasserstoffverbindungen aufgenommen sind, nicht iber Verbindungen, die mehr als zwei Metalloide enthalten.

Die in den Tabellen enthaltenen Wärmetönungen gelten für ine Temperatur von 18—20° C. bei constantem Drucke und für en Aggregatzustand der Bestandtheile und der Produkte, welcher ls der normale bei dieser Temperatur zu betrachten ist. Wenn icht besondere Angaben gemacht sind, werden demnach Brom nd Wasser als tropfbar flüssige Körper, dagegen Jod, Schwefel nd Phosphor als feste Körper u. s. w. vorausgesetzt.

Die Formeln müssen stets in der Weise aufgefasst werden, s ob die Reaction zwischen den Körpern stattfände, deren Formeln urch ein Komma (,) oder ein Kolon (:) getrennt sind, und zwar dem Verhältnisse, welches die Formeln angeben; die Bezeichung Aq drückt eine grosse Wassermenge aus, d. h. dass also ie fragliche Reaction auf nassem Wege stattfindet (vgl. Band I, eite 6). Die Wärmetönung gilt für das reagirende Gewicht er Körper, wenn das Atomgewicht des Wasserstoffs gleich 1 geetzt wird, und giebt an, wie viele Wärmeeinheiten, d. h. Geichtseinheiten von Wasser um 1° C. erwärmt, durch die Reacon entwickelt werden.

I. Wasserstoff.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(Cl, H)	22000c	Diese Wärmetönungen gelten für den normalen Zustand der Elemente und der Produkte. Die Schmelzwärme und Verdampfungswärme für 1 Mol. H_2O ist nach Regnault 1440c resp. 9660c (bei 100°).
(Br, H)	8440	
(J, H)	− 6040	
(O, H^2)	+ 68360	
(S, H^2)	4740	
(N, H^3)	11890	
(C, H^4)	21750	
(C^2, H^6)	28560	
(C^2, H^4)	− 2710	
(C^2, H^2)	− 48170	
(C^6, H^6)	+ 6090	
	− 1110	Gültig für gasförmiges Benzol.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(Cl, H)	21984 + 0,9 . *t*	
[Br, H]	12244 + 0,9 . *t*	Gültig für die Temperatu
[J, H]	− 605 + 0,9 . *t*	wenn sowohl die Element
[O, H^2]	57903 + 1,6 . *t*	die Produkte als gasfö
[S, H^2]	8942 + 1,9 . *t*	angenommen werden.
(N, H^3)	11792 + 5,0 . *t*	

Wasserstoffhyperoxyd.

(H^2, O^2, Aq)	45300°	Bildung und Zersetzung
(H^2O, O, Aq)	− 23060	Wasserstoffhyperoxyds
(H^2O^2Aq, H^2)	+ 91420	wässriger Lösung.

II. Sauerstoff.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(H^2, O)	68360°	Produkt: flüssig
(Cl^2, O)	− 17930	„ gasförmig
(N^2, O)	− 17470	„ „
(N, O)	− 21575	„ „
(C, O)	+ 29000	„ „
(S, O^2)	71080	„ „
(Se, O^2)	57080	„ krystallinisch
(N, O^2)	− 2005	„ gasförmig
(C, O^2)	+ 96960	für amorphen Kohlenstoff n Favre und Silberma
(S, O^3)	103240	Produkt: flüssig
(As^2, O^3)	154670	„ fest
(J^2, O^5)	45030	„ „
(P^2, O^5)	369900	„ „
(As^2, O^5)	219380	„ „

III. Chlor.

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
	1. Uebersichts-Tabelle.	
(H, Cl)	22000c	Von den Chlorverbindungen, deren Bildungswärme hier angegeben ist, sind HCl und Cl_2O gasförmig, JCl_3, $SeCl_4$, $TeCl_4$, PCl_5, $SbCl_3$ und $BiCl_3$ fest, die übrigen Verbindungen aber alle flüssig bei einer Temperatur von 18—20° C. Die Wärmetönung gilt für den bei dieser Temperatur normalen Aggregationszustand der Körper und für rhombischen Schwefel, amorphes Selen, metallisches Tellur, regulären Phosphor und amorphen Kohlenstoff.
(J, Cl)	5830	
(J, Cl^3)	21490	
(O, Cl^2)	— 17930	
(S^2, Cl^2)	+ 14260	
(Se^2, Cl^2)	22150	
(Se, Cl^4)	46160	
(Te, Cl^4)	77380	
(P, Cl^3)	75300	
(P, Cl^5)	104990	
(As, Cl^3)	71380	
(Sb, Cl^3)	91390	
(Sb, Cl^5)	104870	
(Bi, Cl^3)	90630	
(C, Cl^4)	28230	Produkt: flüssig
	21030	„ gasförmig
(C^2, Cl^4)	6000	„ flüssig
	— 1150	„ gasförmig
	2. Chlorwasserstoff, HCl.	
(H, Cl)	22000c	Produkt: gasförmig
(H, Cl, Aq)	39315	„ wässrige Lösung
(HCl, Aq)	17315	Absorptionswärme
	3. Unterchlorige Säure, HClO.	
(Cl^2, O)	— 17930c	Gasförmige Verbindung
(Cl^2, O, Aq)	— 8490	Wässrige Lösung
(Cl^2O, Aq)	+ 9440	Absorptionswärme
(Cl, O, H, Aq)	29930	ClOH als wässrige Lösung geb.
(NaOHAq, ClOHAq)	9980	Neutralisationswärme

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
4. Chlorsäure, $HClO_3$.		
(Cl^2, O^5, Aq)	− 20480°	Cl_2O_5 in wässriger Lösung geb.
(Cl, O^3, H, Aq)	+ 23940	ClO_3HAq aus den Elementen geb.
$(ClOHAq, O^2)$	− 5990	ClO_3HAq aus ClOHAq geb.
$(HClAq, O^3)$	− 15380	ClO_3HAq aus HClAq geb.
5. Chlorsaures Kali, $KClO_3$.		
(K, Cl, O^3)	95860°	Kryst. $KClO_3$ a. d. Element. geb.
(KCl, O^3)	− 9750	„ „ aus KCl und O_3
$(KClO^3, Aq)$	− 10040	Lösungswärme
(K, Cl, O^3, Aq)	+ 85820	$KClO_3Aq$ aus den Element. geb.
$(KClOAq, O^2)$	− 2210	„ aus KClOAq und O_2
$(KClAq, O^3)$	− 15370	„ aus KClAq und O^3
$(KOHAq, HClO^3Aq)$	+ 13760	Neutralisationswärme
6. Oxydationsconstanten.		
$2(H, Cl, Aq) - (H^2, O)$	10270°	Oxydat. durch Wasser u. Chlorgas
$(H, Cl, Aq) - (H, Cl, O, Aq)$	9380	„ d. Zers. v. HClO Aq zu HClAq
$(H, Cl, Aq) - (H, Cl, O^3, Aq)$	15380	„ „ $HClO_3Aq$ zu HClAq
(Cl^2, Aq)	2600	Absorptionswärme des Chlors

IV. Brom.

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
1. Bromwasserstoff, HBr.		
(H, Br)	8440°	Bild. d. gasf. Verbindung } aus flüssigem Brom
(H, Br, Aq)	28380	„ „ wässrig. Lösung } aus flüssigem Brom
(HBr, Aq)	19940	Absorptionswärme

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
2. Unterbromige Säure, HBrO.		
(Br^2, O, Aq)	-16190^c	Bild. von Br^2O und BrOH in wässriger Lösung aus den Elementen.
(Br, O, H, Aq)	$+26080$	
3. Bromsäure, $HBrO_3$.		
(Br^2, O^5, Aq)	-43520^c	Bild. von Br_2O_5 und BrO_3H in wässriger Lösung aus den Elementen
(Br, O^3, H, Aq)	$+12420$	
$(HBrAq, O^3)$	-15960	Bild. von $HBrO^3Aq$ durch Oxydat. von HBrAq.
4. Bromsaures Kali, $KBrO_3$.		
(K, Br, O^3)	84060^c	Bild. d. kryst. $KBrO_3$ a. d. Elementen
(KBr, O^3)	-11250	„ „ „ „ aus KBr u. O_3
$(KBrO^3, Aq)$	-9760	Lösungswärme
(K, Br, O^3, Aq)	$+74300$	Bild. von $KBrO_3Aq$ a. d. Elementen
$(KBrAq, O^3)$	-15930	„ „ „ a. KBrAq u. O_3
$(KOHAq, HBrO^3Aq)$	13780	Neutralisationswärme.
5. Oxydationsconstanten.		
$2(H, Br, Aq) - (H^2, O)$	-11600^c	Oxydation durch Brom und Wasser
$2(H, BrAq) - (H^2, O)$	-12680	„ „ Bromwasser
(Br^2, Aq)	$+1080$	Lösungswärme.

V. Jod.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
1. Jodwasserstoff, HJ.		
(H, J)	-6040^c	Bildung von gasförmigem HJ
(H, J, Aq)	$+13170$	„ „ HJ in wässriger Lösung
(HJ, Aq)	19210	Absorptionswärme.

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen

2. Jodsäure, HJO_3.

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
(J^2, O^5)	45030c	Bildung von J_2O_5 und JO_3H aus den Elementen
(J, O^3, H)	57960	
(J^2, O^5, H^2O)	47570	
(J^2, O^5, Aq)	43240	Bildung derselben Körper in wässriger Lösung
(J, O^3, H, Aq)	55800	
(J^2O^5, H^2O)	2540	Hydratbildung
(J^2O^5, Aq)	− 1790	Lösungswärme des Anhydrids und der Säure
(JO^3H, Aq)	− 2170	
$(HJAq, O^3)$	42630	Bildung von JO_3HAq und JO_3H durch Oxydation von HJAq oder HJ.
(HJ, O^3)	64000	

3. Jodsaures Kali, KJO_3.

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
(K, J, O^3)	124490c	Bild. d. kryst. KJO_3 aus den Element.
(KJ, O^3)	44360	„ „ „ „ aus KJ und O_3
(KJO^3, Aq)	− 6780	Lösungswärme
(K, J, O^3, Aq)	117710	Bild. von KJO_3Aq aus den Element.
$(KJAq, O^3)$	42690	„ „ „ aus KJAq u. O_3
$(KOHAq, HJO^3Aq)$	13810	Neutralisationswärme.

4. Ueberjodsäure, H_5JO_6.

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
(J, O^6, H^5)	185780c	Bild. d. kryst. H_5JO_6 aus den Element.
(J, O^6, H^5, Aq)	184400	Bildung von Ueberjodsäure in wässriger Lösung aus den bezeichneten Bestandtheilen
(J, O^4, H, Aq)	47680	
(J^2, O^7, Aq)	27000	
(JO^6H^5, Aq)	− 1380	Lösungswärme
$(JHAq, O^4)$	34510	Bild. d. Oxyd. v. Jodwasserstofflösung
$(KOHAq, H^5JO^6Aq)$	5150	Neutralisationswärme (vgl. Bd. I, Seite 244 ff.).
$(2KOHAq, H^5JO^6Aq)$	26590	

5. Jodchloride, JCl und JCl_3.

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
(J, Cl)	5830c	Bildung von flüssigem JCl
(J, Cl^3)	21490	„ „ festem JCl_3
$', Cl^2)$	15660	„ „ JCl_3 aus JCl und Cl_2.

VI. Schwefel, rhombischer.

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
1. Schwefelwasserstoff, H_2S.		
	4740[c]	Bild. von gasförmigem H_2S
Aq)	9300	„ „ H_2S in wässriger Lösung
Aq)	4560	Absorptionswärme.
2. Schweflige Säure, SO_2.		
	71080[c]	Gasf. Prod. (f. monokl. Schwef. 71720[c])
	77280	Flüssig. Prod. (latente Wärme 6200[c])
Aq)	78780	Bildung in wässriger Lösung
Aq)	7700	Absorptionswärme
Aq]	1500	Lösungswärme d. condensirten SO_2
H Aq, SO^2 Aq)	28970	Neutralisationswärme.
3. Schwefelsäure, H_2SO_4.		
	103240[c]	Flüssig. SO_3 aus den Elementen geb.
O)	32160	„ „ aus SO_2 und O gebildet
, H^2)	230500	„ $H_2S_2O_7$ a. d. Element. geb.
, H^2O)	24020	„ „ a. $2SO_3$ u. H_2O geb.
H^2)	192920	Flüssig. H_2SO_4 aus den Element. geb.
H^2O)	124560	Bildung des flüssigen H_2SO_4 aus den näher angegebenen Bestandtheilen
O, H^2O)	53480	
H^2O)	21320	
O^2, H^2)	121840	
Aq)	142410	Bildung von Schwefelsäure in wässriger Lösung
O, Aq)	71330	
q, O)	63630	
Aq)	39170	Lösungswärme des Anhydrids und der Säuren bei 1600 Mol. H_2O.
H^2, Aq)	54320	
H^2, Aq)	17850	
H Aq, SO^3 Aq)	31380	Neutralisationswärme.

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
4. Dithionige Säure, $H_2S_2O_3$.		
(S^2, O^2, Aq)	69470c	Bild. in wässriger Lösung
(S^2, O^3, H^2, Aq)	137830	
(SO^2, S, Aq)	− 1610	Bild. aus schwefl. Säure u. Schwefel
$(SO^2 Aq, S)$	− 9310	
$(SO^3 Aq, SH^2)$	− 9320	Bild. aus SH_2 u. wässr. Schwefelsäure
$(Na^2, S^2, O^3, 5H^2O)$	265070	Produkt: $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$.
5. Dithionsäure, $H_2S_2O_6$.		
(S^2, O^5, Aq)	211080c	Bild. von wässrigen Lösungen aus den Elementen
(S^2, O^6, H^2, Aq)	279440	
$(2SO^2, O, Aq)$	68920	Bild. durch Oxydation von SO_2 oder SO_2Aq
$(2SO^2 Aq, O)$	53520	
$(SO^3 Aq, SO^2 Aq)$	− 10110	Bild. aus SO^3Aq und SO^2Aq
(KSO^4, SO^2)	0	Bild. von $K_2S_2O_6$ aus K_2SO_4 u. SO_2
$(K^2O Aq, S^2O^5 Aq)$	27070	Neutralisationswärme.
(K^2, S^2, O^6)	415720	Bildungswärme des $K_2S_2O_6$
$(K^2S^2O^6, Aq)$	− 13010	Lösungswärme desselben.
6. Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$.		
(S^4, O^5, Aq)	192430c	Bild. der Säure aus den Elementen
(S^4, O^6, H^2, Aq)	260790	
$(S^2O^6H^2Aq, S^2)$	− 18650	Bild. aus Dithionsäure und S_2
$(2S^2O^3H^2Aq, O)$	53490	Bild. durch Oxydat. v. dithionig. Säure
$(K^2, O^2, S^2, 2SO^2)$	255050	Bild. d. kryst. $K_2S_4O_6$.
7. Schwefelchlorür, S_2Cl_2.		
(S^2, Cl^2)	14260c	Direkte Bildung
(S^2Cl^2, S^2)	− 1660	Lösungswärme des Schwefels auf S_2Cl_2 bezogen (vgl. Seite 310).
8. Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2.		
(S, O^2, Cl^2)	89780c	Bild. aus den Elementen
(SO^2, Cl^2)	18700	„ „ SO_2 und Cl_2.

VII. Selen, amorphes.

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
1. Selenchloride, Se_2Cl_2 und $SeCl_4$.		
(Se^2, Cl^2)	22150ᶜ	Direkte Bildung
(Se, Cl^4)	46160	Direkte Bildung
$(Se^2Cl^2, 3Cl^2)$	70170	Bild. von $SeCl_4$ aus S_2Cl_2
$(SeCl^4 : Aq)$	30370	Lösungswärme des Selenchlorids.
2. Selenige Säure, SeO_2.		
(Se, O^2)	57080ᶜ	Bild. des krystall. Anhydrids
(Se, O^2, Aq)	56160	„ in wässriger Lösung
(SeO^2, Aq)	— 920	Lösungswärme
$(Na^2O\,Aq, SeO^2\,Aq)$	27020	Neutralisationswärme.
3. Selensäure, H_2SeO_4.		
(Se, O^3, Aq)	76660ᶜ	Bild. aus den Elementen
(SeO^2, O, Aq)	19580	„ „ kryst. SeO_2
$(SeO^2\,Aq, O)$	20500	„ durch Oxydation von $SeO_2\,Aq$
$(Na^2O\,Aq, SeO^3\,Aq)$	30390	Neutralisationswärme.

VIII. Tellur.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
1. Tellurchlorid, $TeCl_4$.		
(Te, Cl^4)	77380ᶜ	Direkte Bildung
$(TeCl^4 : Aq)$	20340	Zersetz. durch Wasser (vgl. S. 320).
2. Tellurige Säure, H_2TeO_3.		
(Te, O^2, H^2O)	77180ᶜ	Aus Tellur, Sauerstoff u. Wasser geb.
3. Tellursäure, H_2TeO_4.		
(Te, O^3, Aq)	98380ᶜ	Direkte Bild. in wässriger Lösung
$(TeO^2 . H^2O, O, Aq)$	21200	Bild. durch Oxyd. von $TeO_2 . H_2O$.

IX. Stickstoff.

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
	1. Ammoniak, NH_3.	
(N, H^3)	11890^c	Bildungswärme
(N, H^3, Aq)	20320	Bild. in wässriger Lösung
(NH^3, Aq)	8430	Lösungswärme
(NH^3, HCl)	41900	Bildung der kryst. Verbindunge
(NH^3, HBr)	45020	z. B. $NH_3 . HCl$ aus den ga
(NH^3, HJ)	43460	förmigen Bestandtheilen NH
(NH^3, H^2S)	22440	und HCl
(N, H^4, Cl)	75790	
(N, H^4, Br)	65350	
(N, H^4, J)	49310	Bildung der Salze aus den El
(N, H^5, S)	39070	menten
(N^2, H^4, O^2)	64950	
(N^2, H^4, O^3)	88060	
$(NH^3Aq, HClAq)$	12270	Neutralisationswärme.
(NH^3Aq, H^2SAq)	6190	
	2. Hydroxylamin, NOH_3.	
(N, H^3, O, Aq)	24290^c	Bild. in wässriger Lösung
(NH^3Aq, O)	3970	„ durch Oxydat. von NH_3.
(N, O, H^4, Cl)	76510	„ v.kryst. $NH^3O . HCl$ a.d.Ele
(NOH^4Cl, Aq)	− 3650	Lösungswärme des Chlorids u
$(N^2O^2H^6 . H^2SO^4, Aq)$	− 960	des Sulfats
$(NOH^3Aq, HClAq)$	9260	Neutralisationswärme.
$(2NOH^3Aq, H^2SO^4Aq)$	21580	
	3. Stickstoffoxydul, N_2O.	
(N^2, O)	− 17470^c	Bildungswärme
(NO, N)	+ 3835	Aus NO und N gebildet
$(N^2O, 2H^2O)$	− 30920	Produkt: $NH_4 . NO_3$.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen

4. Stickstoffoxyd, NO.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
)	− 21575c	Bildungswärme
: O)	− 25410	Produkt: 2NO.

5. Salpetrige Säure, HNO_2.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
$)^3$, Aq)	− 6820c	Bild. in wässriger Lösung
^{2}, H, Aq)	+ 30770	
^{2}, O, Aq)	+ 36330	„ aus NO
O, H, Aq)	+ 52345	
H^2O)	− 71770	Produkt: $NH_4 . NO_2$.

6. Stickstoffdioxyd, NO_2.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
^{2})	− 2005c	Bildungswärme
O)	+ 19570	Aus NO und O gebildet
, Aq)	7755	Lösungswärme.

7. Salpetersäure, HNO_3.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
O^5, Aq)	29820c	Bild. in wässriger Lösung durch Oxydation von N_2, N_2O, N_2O_2 oder N_2O_4
, O^4, Aq)	47560	
^{2}, O^3, Aq)	72970	
^{4}, O, Aq)	33830	
^{3}, H)	41610	Bildung des Hydrats HNO_3 aus den angegebenen Bestandtheilen
O^2, H)	63185	
, O, H)	43615	
^{4}, O, H^2O)	18770	
H, Aq)	7480	Lösungswärme
^{3}, H, Aq)	49090	Bildung des Hydrats HNO_3 in wässriger Lösung
, O^2, H, Aq)	70665	
, O, H, Aq)	51095	
HAq, O)	18320	
HAq, HNO^3Aq)	13680	Neutralisationswärme.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
	8. Cyan und Cyanwasserstoff.	
(C^2, N^2)	− 65700	Gasförmige Produkte
(C, N, H)	− 27480	Gasförmige Produkte
$(C^2N^2 : H^2)$	+ 10740	Produkt: 2CNH.

X. Phosphor.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
	1. Chloride und Oxychlorid.	
(P, Cl^3)	75300°	Direkte Bildung aus den Elemen
(P, Cl^5)	104990	Direkte Bildung aus den Elemen
(P, Cl^3, O)	145960	Direkte Bildung aus den Elemen
(PCl^3, Cl^2)	29690	Bildung aus PCl_3
(PCl^3, O)	70660	Bildung aus PCl_3
$(PCl^3 : Aq)$	65140	Lösungswärme.
$(PCl^5 : Aq)$	123440	Lösungswärme.
$(POCl^3 : Aq)$	72190	Lösungswärme.
	2. Unterphosphorige Säure, H_3PO_2.	
(P, O^2, H^3)	139970°	Krystallisirte Säure
	137660	Geschmolzene Säure
(P, O^2, H^3, Aq)	139800	Wässrige Lösung
(PO^2H^3, Aq)	− 170	Lösungswärme der krystallisirten Sä
	+ 2140	„ „ geschmolzen. Sä
$(P^2, O, 3H^2O)$	74860	Produkt: kryst. Säure
(P^2, O, Aq)	74520	Wässrige Lösung.
	3. Phosphorige Säure, H_3PO_3.	
(P, O^3, H^3)	227700°	Krystallisirte Säure
	224630	Geschmolzene Säure
(P, O^3, H^3, Aq)	227570	Wässrige Lösung
(PO^3H^3, Aq)	− 130	Lösungswärme der krystallisirten S
	+ 2940	„ „ geschmolzen. Sä
$(P^2, O^3, 3H^2O)$	250320	Krystallisirte Säure
(P^2, O^3, Aq)	250060	Wässrige Lösung.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
	4. Phosphorsäure, H_3PO_4.	
$O^4, H^3)$	302600c	Krystallisirte Säure
	300080	Geschmolzene Säure
$O^4, H^3, Aq)$	305290	Wässrige Lösung
$H^3, Aq)$	2690	Krystallisirte Säure
	5210	Geschmolzene Säure
$O^5)$	369900	Anhydrid
$O^5, 3H^2O)$	400120	Krystallisirte Säure
$O^5, Aq)$	405500	Wässrige Lösung.

XI. Arsen.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
	1. Arsenchlorür, $AsCl_3$.	
$, Cl^3)$	71390c	Bildungswärme
$Cl^3 : Aq)$	17580	Lösungswärme.
	2. Arsenige Säure, As_2O_3.	
$, O^3)$	154670c	Anhydrid
$, O^3, Aq)$	147120	Bild. in wässriger Lösung
$O^3, Aq)$	− 7550	Lösungswärme
$O Aq, As^2O^3 Aq)$	+ 13780	Neutralisationswärme.
	3. Arsensäure, H_3AsO_4.	
$, O^5)$	219380c	Anhydrid
$, O^5, 3H^2O)$	226180	Hydrat
$O^5, 3H^2O)$	6800	Hydrat aus As_2O_5 und $3H_2O$ geb.
$, O^5, Aq)$	225380	Wässrige Lösung
$, O^4, H^3)$	215630	Kryst. Säure
$O^3, O^2)$	64710	Oxydat. v. arseniger Säure zu Arsen-
$O^3 Aq, O^2)$	78260	säure. Direkt gemess. 64860 u. 78410c
$O^5, Aq)$	6000	Lösungswärme.
$O^4H^3, Aq)$	− 400	

XII. Antimon.

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
1. Chloride.		
(Sb, Cl^3)	91390c	Bildungswärme
(Sb, Cl^5)	104870	Bildungswärme
$(SbCl^3, Cl^2)$	13480	$SbCl_5$ aus $SbCl_3$ gebildet
$(SbCl^3 : Aq)$	7730	Vollständige Zersetzung
	8910	Bild. von $Sb_4O_5Cl_2$ (vgl. Seite 332)
$(SbCl^5 : Aq)$	35200	Vollständige Zersetzung.
2. Antimonoxyd, $SbO_2H + H_2O$.		
$(Sb^2, O^3, 3H^2O)$	167420c	
(Sb, O^2, H, H^2O)	117890	
3. Antimonsäure, $SbO_3H + H_2O$.		
$(Sb^2, O^5, 3H^2O)$	228780c	
(Sb, O^3, H, H^2O)	148570	Oxydation von Antimonoxyd zu Antimonsäure.
(SbO^3H^3, O)	30680	Oxydation von Antimonoxyd zu Antimonsäure.

XIII. Wismuth.

Reaction	Wärme-tönung	Erklärungen
1. Wismuthchlorür und Oxychlorür, $BiCl_3$ und $BiOCl$.		
(Bi, Cl^3)	90630c	Bildungswärme
(Bi, O, Cl, H^2O)	88180	Bildungswärme
$(BiCl^3 : H^2O, Aq)$	7830	Bild. von $BiOCl . H_2O$ (vgl. S. 336)
$(BiCl^3 : 3H^2O, Aq)$	— 6350	„ „ BiO_3H_3 aus $BiCl_3$
$(BiO^3H^3, HClAq)$	+ 14180	„ „ $BiOCl$ aus BiO_3H_3.
2. Wismuthoxyd, BiO_3H_3.		
$(Bi^2, O^3, 3H^2O)$	137740c	Bildungswärme.
(Bi, O^2, H, H^2O)	103050	Bildungswärme.

XIV. Kohlenstoff.

Reaction	Wärmetönung für gasförmige Produkte bei constantem Druck	Wärmetönung für gasförmige Produkte bei constantem Volumen	Erklärungen
	1. Wasserstoffverbindungen.		
(C, H^4)	21750°	21170°	Methan
(C^2, H^6)	28560	27400	Aethan
(C^2, H^4)	– 2710	– 3290	Aethylen
(C^2, H^2)	– 48170	– 48170	Acetylen
(C^6, H^6)	– 1110	– 2270	Bildungswärme für flüssiges Benzol + 6090°
(C^2H^2, H^2)	+ 45460	+ 44880	Produkt: C_2H_4
(C^2H^4, H^2)	31270	30690	„ C_2H_6
$(C^2H^6 : H^2)$	14940	14940	„ $2CH_4$.
	2. Chlorverbindungen.		
(C, Cl^4)	21030°	20450°	Für flüssiges CCl_4: 28230°
(C^2, Cl^4)	– 1150	– 1730	„ „ C_2Cl_4: 6000°
$(C^2Cl^4 : Cl^4)$	43210	42630	Produkt: $2CCl_4$
$(CCl^4 : 4H^2)$	88720	88720	„ $CH_4 + 4HCl$
$(CH^4 : 4Cl^2)$	87280	87280	„ $CCl_4 + 4HCl$.
	3. Sauerstoff- und Schwefelverbindungen.		
(C, O)	29000°	29290°	
(C, O^2)	96960	96960	Nach Favre u. Silbermann
(C, S^2)	– 26010	– 25430	Für flüssiges CS_2 – 19610°.
(C, O, S)	37030	37320	
(C, O, Cl^2)	55140	54850	
(CO, O)	67960	67670	
(CO, S)	8030	8030	
(CO, Cl^2)	26140	25560	

Reaction	Wärmetönung für gasförmige Produkte bei constantem Druck	Wärmetönung für gasförmige Produkte bei constantem Volumen	Erklärungen

4. Stickstoffverbindungen.

(C^2, N^2)	-65700^c	-65700^c	
(C, N, H)	-27480	-27480	Für flüssiges CNH -21780^c
$(C^2N^2 : H^2)$	$+10740$	$+10740$	Produkt: 2CNH
$(C^2H^2 : N^2)$	-6790	-6790	Produkt: 2CNH
$(CNH : 3H^2)$	$+61120$	$+59960$	Produkt: $CH_4 + NH_3$.

5. Oxalsäure und Kohlensäure.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(C^2, O^4, H^2)	202540^c	Produkt: wasserfreie Säure
$(C^2, O^4, H^2, 2H^2O)$	208870	„ kryst. Säure
$(C^2O^4H^2, 2H^2O)$	6330	Hydratbildung
$(C^2O^4H^2, Aq)$	-2260	Lösungswärme der Oxalsäure
$(C^2O^4H^2 . 2H^2O, Aq)$	-8590	Lösungswärme der Oxalsäure
(CO^2, Aq)	$+5880$	Lösungswärme der Kohlensäure
(C, O^2, Aq)	102840	Produkt: CO_2Aq
(CO, O, Aq)	73840	Produkt: CO_2Aq
$(2CO, O, Aq)$	73920	„ C_2O_3Aq.

Anhang.

I.

Constitution der Kieselsäure und der Fluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung.

(Aus d. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Berlin 1870. S. 593 ff.)

1. Verhalten der Kieselsäure gegen Natronlösung.

Unter den Säuren, deren Neutralisationsphänomene und Basicität ich auf thermischem Wege untersucht habe, befindet sich auch die Kieselsäure, und stellt sich dabei heraus, dass diese Säure ein von den übrigen ganz abweichendes Verhalten zeigt. Man wird sich erinnern, dass ich als allgemeines Gesetz für die übrigen Säuren nachgewiesen habe, dass die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation von einem Molecül Natronhydrat in wässriger Lösung mit der Menge der Säure proportional wächst, bis diese 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Molecül beträgt, je nachdem die Säure eine 1-, 2-, 3- oder 4-basische ist; und ebenso umgekehrt, dass die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation eines Molecüls der Säure fast proportional der Natronmenge wächst, bis diese 1, 2, 3 oder 4 Molecüle, je nach der Basicität der Säure, beträgt. Bezüglich der Kieselsäure wurden aber folgende Resultate erhalten (vgl. Bd. 1, Seite 215):

a	$(NaOHAq, aSiO^2Aq)$	a	$(aNaOHAq, SiO^2Aq)$
$\frac{1}{4}$	1353^c	$\frac{1}{3}$	2652^c
$\frac{1}{2}$	2615	$\frac{1}{2}$	3241
$\frac{3}{4}$	3548	$\frac{2}{3}$	3555
1	4316	1	4316
$\frac{3}{2}$	5332	$\frac{4}{3}$	4731
2	6483	2	5230
3	7956	4	5412

Nun steigt wohl die Reactionswärme in der ersten Tabelle fast proportional mit a bis $a = \frac{1}{2}$, und in der zweiten Tabelle zeigt sich keine bedeutende Erhöhung der Wärmemenge von $a = 2$ ab; nach diesem Verhalten würde man die Kieselsäure als eine zweibasische Säure betrachten können. Die Sache ist aber hier nicht so einfach; denn in der ersten Tabelle steigt die Wärme sehr bedeutend mit wachsender Kieselsäuremenge und beträgt für 3 Molecüle das 3fache als für $\frac{1}{2}$ Molecül; ferner steigt in der zweiten Tabelle die Wärme nicht proportional der Natronmenge bis $a = 2$, sondern anfangs sehr schnell und später allmälig langsamer, ein Verhalten, das ganz von demjenigen der übrigen Säuren verschieden ist. Es geht vielmehr hieraus hervor, dass aus diesen Zahlen sich kein bestimmter Neutralisationspunkt für die Kieselsäure ableiten lässt. Wie ich dort gezeigt habe, lassen diese Zahlen sich durch eine Formel als hyperbolische Function der Molecül-Anzahl ausdrücken, so dass wahrscheinlich ein Molecül Natronhydrat mit einer sehr grossen (unendlichen) Menge Kieselsäure eine Wärmeentwicklung von 13410^c geben würde, welche Zahl der Neutralisationswärme der Mehrzahl der Säuren sehr nahe steht.

Die Anomalie der Neutralisationsphänomene der Kieselsäure beruht sehr wahrscheinlich auf der gleichzeitigen Wirkung des Wassers und der Säure auf das Natronhydrat. Das Wasser ist nämlich als einbasische Säure und das Natronhydrat als ihr Natriumsalz anzusehen (Bd. I, Seite 300). Wird dann das Natriumsalz (Natronhydrat) gleichzeitig von den beiden Säuren (Wasser und Kieselsäure) angegriffen, so muss die Basis sich unter den Säuren nach ihrer Menge und Avidität theilen. Ist die Avidität

des Wassers sehr gering im Verhältniss zu derjenigen der Säure, so zersetzt diese eine (approximativ) äquivalente Menge Natronhydrat, und die Wärmeentwicklung wird dann der Säuremenge proportional; dieses ist der Fall bei den meisten Säuren. Wenn aber die Avidität des Wassers mit derjenigen der Säure verglichen keine verschwindende Grösse ist, so findet die Proportionalität der Zersetzung und der Wärmeentwicklung mit der Säuremenge nicht mehr statt, und die Wärmeentwicklung folgt dann dem Gesetze der theilweisen Zersetzung, welche zu einer hyperbolischen Function führt (siehe a. a. O.). Die Wärmeabsorption, welche die Verdünnung der Lösung von kieselsaurem Natron begleitet, hat vielleicht zum Theil ihre Ursache in dieser Zersetzung des Salzes.

Durch Neutralisation mit Natron lässt sich demnach die Basicität der Kieselsäure nicht ableiten. Um indessen eine bessere Auskunft über dieselbe zu erhalten, habe ich das Verhalten der Kieselsäure zur Fluorwasserstoffsäure untersucht.

---

2. Verhalten der Kieselsäure gegen Fluorwasserstoffsäure.

Um das Verhalten der Kieselsäure zu Fluorwasserstoffsäure näher kennen zu lernen, liess ich wässrige Lösungen dieser Körper in verschiedenen Verhältnissen auf einander wirken. Schon im ersten Bande habe ich die Versuche mitgetheilt, durch welche die Wärmetönung bei der Reaction dieser Körper in dem Verhältnisse von 1 Mol. $Si O_2$ auf 6 Mol. $H Fl$ bestimmt wurde. In den jetzt mitzutheilenden Versuchen wurde aber dieselbe Kieselsäuremenge mit $2\frac{1}{2}$ bis 12 Mol. Fluorwasserstoffsäure zusammengebracht.

Eine wässrige Lösung von Kieselsäure wurde in der schon früher beschriebenen Weise dargestellt, indem eine mit etwas Lackmustinctur versetzte Lösung von kieselsaurem Natron mit Chlorwasserstoffsäure genau neutralisirt wurde. Eine solche Lösung hält sich, je nach der Concentration, mehrere Stunden, ohne dass sich ein Niederschlag von Kieselsäure bildet. Die von mir dargestellte Lösung hatte die Zusammensetzung $Si O_2 + 300 H_2 O$, wozu noch die durch die Neutralisation gebildete geringe Menge

Chlornatrium kommt. Die Concentration der Fluorwasserstofflösung enthielt auf 1 Mol. HFl 75 bis 300 Mol. H_2O, je nach dem zu benutzenden Verhältnisse zwischen den beiden Lösungen. Die Versuche wurden mit dem Mischungscalorimeter durchgeführt, und in der folgenden Tabelle haben die Buchstaben T, t_a, t_b, t_c und r die gewöhnliche Bedeutung; ferner bezeichnet

n die Anzahl der auf 1 Mol. SiO_2 reagirenden Molecüle Fluorwasserstoffsäure;
α die Quantität der Kieselsäure in Molecülen;
a die Wassermenge der Lösung A (Kieselsäure);
b „ „ „ „ B (Fluorwasserstoffsäure).

Die Berechnung der Versuche geschieht nach der Formel:

$$r = a(t_c - t_a) + (b + 9{,}7)(t_c - t_b) + \frac{a}{450}18^c.$$

Die Kieselsäurelösung befand sich bei allen Versuchen im oberen Behälter des Calorimeters.

R bezeichnet das Resultat auf ein Molecül Kieselsäure berechnet; es folgt aus der Formel:

$$R = \frac{r}{\alpha}.$$

Dagegen bezeichnet R' die Wärmeentwicklung auf 1 Mol. HFl berechnet, und diese folgt dann aus der Formel:

$$R' = \frac{r}{\alpha \cdot n}.$$

($SiO^2Aq, nHFlAq$)

No.	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018
n	2,46	2,46	4,92	4,92	6,00	7,38	7,38
α	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{36}$	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{24}$
a	450gr	450gr	450gr	450gr	300gr	450gr	450gr
b	450	450	450	450	600	450	450
T	17,5°	17,5°	17,5°	17,5°	17,5°	17,5°	17,5°
t_a	17,720	17,715	17,765	17,825	18,365	17,743	17,782
t_b	17,080	17,085	17,175	17,190	17,460	18,755	18,638
t_c	18,002	18,012	18,740	18,770	18,760	20,200	20,160
r	564c	573c	1170c	1164c	919c	1782c	1782c
R	13644c		28008c		33084c	42768c	
R'	5547c		5693c		5514c	5795c	

($Si O^2 Aq, n H Fl Aq$)

No.	1019	1020	1021	1022	1023	1024
n	8,00	9,84	9,84	10,00	12,00	8,00
α	$\frac{1}{36}$	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{36}$	$\frac{1}{36}$	$\frac{1}{36}$
a	300	450	450	300	300	300
b	600	450	450	600	600	600
T	17,5°	17,5°	17,5°	17,5°	17,5°	17,5°
t_a	18,345	17,800	17,800	18,225	17,485	17,425
t_b	18,135	18,055	18,040	17,970	17,120	17,860
t_c	19,563	20,172	20,155	19,615	18,735	19,095
r	1244^c	2052^c	2043^c	1428^c	1364^c	1262^c
R	44784^c	49140^c		51408^c	49104^c	45432^c
R'	5598	4994		5141	4092	5679

In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser Versuche zusammengestellt:

n	($Si O^2 Aq, n H Fl Aq$)
2,46	13644^c = n . 5547^c
4,92	28008 = n . 5693
6,00	33084 = n . 5514
7,38	42768 = n . 5795
8,00	45108 = n . 5639
9,84	49140^c = n . 4994^c
10,00	51408 = n . 5141
12,00	49104 = n . 4092

Ein Blick auf die Tabelle zeigt erstens, dass die Reaction von einer sehr beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet ist, die für 1 Mol. $Si O_2$ bis zu etwa 51000^c steigen kann, also ungefähr zum Dreifachen der Wärmemenge, welche 1 Molecül Natronhydrat in wässriger Lösung durch Neutralisation mit Fluorwasserstoffsäure zu entwickeln im Stande ist. Ferner zeigt sich, dass die Wärmeentwicklung bei der Reaction von Kieselsäure auf Fluorwasserstoffsäure der Menge der letzteren proportional wächst, bis dieselbe 8 Molecüle Fluor-

wasserstoffsäure auf 1 Molecül Kieselsäure beträgt, und dass die Wärmeentwicklung erst mit dem zehnten Molecüle beendet ist.

Die Proportionalität der Wärmeentwicklung mit der Quantität der Fluorwasserstoffsäure ist so vollständig, wie derartige Versuche überhaupt gestatten; durchschnittlich steigt die Wärmeentwicklung um 5638° für jedes Molecül der Säure bis zum achten inclusive; dann aber ändert sich plötzlich die Reactionswärme, sie wird nur etwa halb so gross für die beiden nächsten Molecüle Fluorwasserstoffsäure.

Die Versuche haben demnach zu einem ganz unerwarteten Resultate geführt; man hätte vermuthen können, dass die Reaction der beiden Körper mit der Bildung der Flusskieselsäure, $SiFl_6H_2$, d. h. mit dem sechsten Molecül Fluorwasserstoff beendet sein würde, und dass die Proportionalität der Wärmeentwicklung mit der Säuremenge sich bis zum vierten Molecül fortsetzte; die Versuche zeigen aber, dass die Reaction dann nur halb beendet ist.

Die Reaction zwischen den beiden Säuren ändert sich bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure nicht. In dem Versuche No. 1024 reagirten nämlich ausser den 8 Mol. Fluorwasserstoffsäure noch 8 Mol. Chlorwasserstoffsäure, mit welchen jene vor der Reaction auf die Kieselsäurelösung gemischt worden waren. Eine wesentliche Aenderung in der Wärmetönung im Vergleich mit derjenigen des Versuches No. 1019, wo nur Fluorwasserstoffsäure reagirte, liess sich nicht feststellen.

Wie sind nun diese Erscheinungen zu erklären? Das Verhalten der Fluorwasserstoffsäure zur Kieselsäure scheint demjenigen einer Säure zu einer Basis analog zu sein. Ist die Säure z. B. eine einbasische, die Basis eine mono-, di- oder trivalente, dann ist die Wärmeentwicklung der Neutralisation der Säuremenge proportional, bis diese 1, 2 oder 3 Molecüle beträgt, wie es z. B. bei der Reaction von Chlorwasserstoffsäure auf Natronhydrat, Barythydrat und Eisenoxydhydrat beobachtet wurde. Die Proportionalität der Wärmeentwicklung mit der Säuremenge erklärt sich dann einfach in der Art, dass die successive Substitution des Hydroxyls durch Chlor bei derselben Basis stets von derselben Wärmeentwicklung begleitet wird. Wenn nun das Kieselsäurehydrat dem Fluorwasser-

stoff gegenüber als polyvalente Basis auftritt, und man das Molecül des Fluorwasserstoffs als einbasisch annehmen wollte, dann müsste die Formel des Kieselsäurehydrats 8 Partikel (Halbmolecüle) Hydroxyl in gleichwerthiger Stellung enthalten, denn sonst würde die Proportionalität in der Wärmeentwicklung nicht stattfinden können; eine solche Formel der Kieselsäure liesse sich aber schwierig aufstellen.

Betrachtet man dagegen das Doppelmolecül des Fluorwasserstoffs in wässriger Lösung als eine zweiatomige und einbasische Säure, analog dem Schwefelwasserstoff und dem Hydroxyl,

$$H.SH \quad H.OH \quad H.Fl_2H,$$

dann lässt sich die Proportionalität in der Wärmeentwicklung bis zum achten Molecül Fluorwasserstoff einfach erklären. Sieht man nämlich das Kieselsäurehydrat als tetravalente, vier Partikel Hydroxyl enthaltende Basis an, so ist die Reaction die folgende:

$$Si\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}H.Fl_2H\\H.Fl_2H\\H.Fl_2H\\H.Fl_2H\end{matrix} = Si\begin{matrix}Fl_2H\\Fl_2H\\Fl_2H\\Fl_2H\end{matrix} + \begin{matrix}H.OH\\H.OH\\H.OH\\H.OH\end{matrix}$$

ganz entsprechend der Reaction des Schwefelwasserstoffs auf Barythydrat

$$Ba\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}H.SH\\H.SH\end{matrix} = Ba\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix} + \begin{matrix}H.OH\\H.OH\end{matrix}$$

und es wird sehr wahrscheinlich unter solchen Umständen die successive Substitution des Hydroxyls durch das Säureradical, Fl^2H oder SH, eine ihr proportionale Wärmemenge entwickeln.

Aus dem oben Gesagten geht demnach als sehr wahrscheinlich hervor:

1) die Formel der Kieselsäure in wässriger Lösung entspricht der gewöhnlichen Annahme $Si(OH)_4$;
2) die Fluorwasserstoffsäure verhält sich in wässriger Lösung der Kieselsäure gegenüber als eine einbasische, zweiatomige Säure von der Formel $H.Fl_2H$;
3) die normale Verbindung, welche durch die Reaction der Kieselsäure auf die Fluorwasserstoffsäure entsteht, entspricht der Formel $Si(Fl_2H)_4$.

Mit dem achten Molecül oder vierten Doppelmolecül Fluorwasserstoff hört die Proportionalität der Wärmeentwicklung auf; diejenige, welche dem fünften Doppelmolecül entspricht, ist viel geringer, etwa 6300^c gegen 10300^c, und entspricht sehr wahrscheinlich der Wärme, welche verschiedene Säuren durch die Reaction auf ihre normalen Salze entwickeln. Die Formel der also entstandenen Verbindung, welche dem Maximum der Wärmeentwicklung entspricht, ist derjenigen der Chlorplatinwasserstoffsäure (salzsaures Platinchlorid) analog

$$Si(Fl_2H)_4 + 2\,HFl$$
$$Pt\quad Cl_4 + 2\,HCl,$$

was theils eine Analogie zwischen Silicium und Platin feststellt, theils eine fernere Stütze für die Annahme eines Radicals Fl_2H darbieten dürfte.

Ebenso wie der Schwefelwasserstoff sich dem Natron-, Baryt- und Magnesiahydrat gegenüber als einbasische Säure verhält und Schwefelwasserstoffsalze von der Formel

$$Na.SH \qquad Ba.2SH \qquad Mg.2SH$$

bildet, während er mit den Oxyden der schweren Metalle Schwefelverbindungen von der Formel

$$Ag_2S \qquad CdS \qquad PbS$$

eingeht, verhält sich auch der Fluorwasserstoff; denn dem Kieselsäurehydrat und wahrscheinlich mehreren anderen Hydraten gegenüber ist das Doppeltmolecül, H_2Fl_2, eine einbasische Säure und bildet Fluorwasserstoffsalze von der Formel

$$\overset{n}{R}.n(Fl_2H),$$

während durch die Reaction auf andere Hydrate die Fluorverbindungen von der Formel

$$\overset{n}{R}.nFl$$

entstehen. Zur letzten Gruppe gehört das Fluornatrium $NaFl$, während das saure Fluornatrium $Na.Fl_2H$ sich der ersten Gruppe anreiht; die starke Wärmetönung bei der Reaction des Fluorwasserstoffs auf Fluornatrium in wässriger Lösung spricht ebenfalls für die Annahme, dass die Fluorwasserstoffsäure als Doppelmolecül Fl_2H_2 in wässriger Lösung reagirt.

II.

Verhalten der Borsäure zur Fluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung.

Das eben besprochene, unerwartete Resultat der Untersuchung über das Verhalten der Kieselsäure zur Fluorwasserstoffsäure veranlasste mich, eine ähnliche Untersuchung mit der Borsäure durchzuführen; zwar hatte schon die im ersten Bande besprochene Untersuchung über die Reaction dieser Körper dargethan (vgl. Band I, Seite 231), dass das Maximum der Wärmetönung für 8 Mol. HFl auf 1 Mol. B_2O_3 stattfindet, was der Bildung der Verbindung $B_2Fl_6 . H_2Fl_2$ entspricht; doch gab sie keine Auskunft über die Frage, ob die Wärmetönung für geringere Mengen Fluorwasserstoff eben diesen proportional sei. Desshalb wurden wässrige Lösungen von Borsäure und Fluorwasserstoffsäure in dem Verhältnisse von 1 Molecül B_2O_3 und 2, 4, 6 und 8 Mol. des letzteren Körpers zusammengebracht und die Wärmetönung gemessen. Die Bezeichnungen der unten folgenden Tabelle sind dieselben, wie die der entsprechenden Versuche über die Kieselsäure No. 1012—1024, auch geschieht die Berechnung der Versuche nach derselben Formel wie dort.

$(B^2O^3Aq, n\,HFl\,Aq)$

n	T	t_a	t_b	t_c	r	R	R'
2	19,0	18,956 18,895	18,300 18,295	18,912 18,933	372^c 389	9132^c	4566^c
4	19,0	18,937 19,015	17,715 17,815	18,955 19,052	773 777	18600	4650
6	19,0	19,040 18,955	17,685 17,690	19,375 19,355	1142 1147	27468	4578
8	19,0	19,085 19,250	18,810 17,940	20,238 19,720	1228 1235	29556	3695

In allen Versuchen ist a gleich 300 und b gleich 600 Grm.; ferner α gleich $\frac{1}{24}$, d. h. in jedem Versuche wurde $\frac{1}{24}$ Mol. B_2O_3 und folglich n mal so viele Molecüle Fluorwasserstoffsäure benutzt. Die Reactionswärme R für 8 Mol. HFl stimmt mit der in Versuchen Band I, Seite 235 gefundenen überein; dagegen muss in dem einzelnen Versuche No. 454 sich ein Schreibfehler eingeschlichen haben, wahrscheinlich für t_a 17,922 anstatt 17,822. Wenn wir die dortigen Resultate für 8 und 12 Mol. HFl mit dem hier gewonnenen zusammenstellen, dann erhalten wir folgende Reactionswärme:

n	$(B^2O^3Aq, nHFlAq)$
2	9132 = 2.4566c
4	18600 = 4.4650
6	27468 = 6.4578
8	29479 = 8.3685
12	29136 = 12.2428

Die Wärmetönung ist also der Fluorwasserstoffmenge proportional, bis zu 6 Molecüle auf 1 Mol. B^2O^3; alsdann aber beträchtlich geringer und erreicht das Maximum bei 8 Mol. HFl. Die Bildung der Verbindung $B_2Fl_6 + H_2Fl_2$ ist dadurch hinreichend constatirt, während die Untersuchung über die Kieselsäure zweifellos zur Bildung der Verbindung $Si(Fl_2H)_4 + H_2Fl_2$ führte; die Reactionswärme ist

für $B_2Fl_6 + H_2Fl_2$ . . . . $3 . 9156^c + 2011^c = 27468^c + 2011^c$,
„ $Si(Fl_2H)_4 + H_2Fl_2$ . . $4 . 11277^c + 6300^c = 45108^c + 6300^c$.

Die Reaction der Fluorwasserstoffsäure ist demnach weit kräftiger der Kieselsäure als der Borsäure gegenüber, sowohl wenn man die totale Reactionswärme, als diejenige der einzelnen Fluorwasserstoffmolecüle ins Auge fasst.

III.

Basicität und Constitution der Jodsäure.

(Aus d. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Berlin 1874. S. 112 ff.)

Die grosse Aehnlichkeit, welche die drei Körper Chlor, Brom und Jod, sowohl im freien Zustande, als auch in ihren Wasserstoff- und Metallverbindungen und ebenfalls in manchen organischen Körpern zeigen, liess vermuthen, dass sie sich auch gegen Sauerstoff in ähnlicher Art verhalten müssten. Doch zeigt sich in dieser Beziehung ein so grosser Unterschied zwischen Chlor und Brom einerseits und Jod andererseits, dass das Molecül der Jodsäure kaum denjenigen der Chlor- und der Bromsäure analog gebaut sein kann.

1. Die Leichtlöslichkeit der Salze der Chlor- und Bromsäure, der Mangel an sauren Salzen und die Unmöglichkeit, das Anhydrid direkt aus dem Hydrat darzustellen, deuten zweifellos auf den einbasischen Charakter dieser Säuren hin (wenn man überhaupt solche Säuren annehmen darf).

Bei der Jodsäure ist es aber ganz anders: die Mehrzahl der Salze sind sehr schwerlöslich; mit den Alkalien bildet die Jodsäure vorzugsweise saure Salze, und ihr Anhydrid lässt sich leicht direkt durch Erwärmung des Hydrats darstellen, — Eigenschaften, die als charakteristisch für die mehrbasischen Säuren betrachtet werden.

2. Die Jodsäure krystallisirt in rhombischen Krystallen und ist in der That mit den zweibasischen Säuren Bernsteinsäure und Itakonsäure isomorph. Die krystallographischen Constanten dieser drei Säuren sind nach Hrn. Rammelsberg's kryst. Chemie die folgenden:

	a : b : c	
Itakonsäure	0,581 : 1 : 1,255	Baup,
	0,590 : 1 : 1,281	Schabus,
Jodsäure	0,589 : 1 : 1,190	Rammelsberg.
Bernsteinsäure	0,574 : 1 : ½.1,197	Rammelsberg.

Zwischen den Salzen der Jodsäure und denjenigen der Chlor- und Bromsäure ist mir nur ein Fall von Isomorphie bekannt, bei den Baryumsalzen; aber das Molecül dieser Salze muss wegen der Gegenwart von Baryum zwei Atome der Haloide enthalten und erhält demnach dieselbe Zusammensetzung, man mag der Jodsäure das gewöhnliche Molecül oder das doppelte beilegen.

3. Die Affinitätsverhältnisse, sowie sie aus der Wärmetönung bei der Bildung der Säuren des Chlors, Broms und Jods sich ergeben, deuten ebenfalls auf einen thatsächlichen Unterschied zwischen der Constitution der Jodsäure und derjenigen der beiden anderen Säuren. Die Wärmetönung bei der Bildung wässriger Lösungen sowohl der Wasserstoff- als der Sauerstoffsäuren dieser drei Körper ist:

R	(R, H, Aq)	(R, O^3, H, Aq)
Cl	39320^c	23940^c
Br	28380	12420
J	13170	55800

Die Bildungswärme der Wasserstoffsäuren nimmt demnach mit der wachsenden Atomzahl des Radicals von 39320 bis 13170^c ab; dasselbe Verhalten zeigen die Sauerstoffsäuren des Chlors und Broms, und zwar ist die Bildungswärme der Bromverbindungen um etwa denselben Betrag geringer als diejenige der entsprechenden Chlorverbindungen; aber das Jod zeigt in der Jodsäure ein ganz abweichendes Verhalten, indem die Wärmetönung sogar mehr als das Doppelte derjenigen der Chlorsäure wird. Noch deutlicher tritt dieser Unterschied durch eine Vergleichung der Differenz der Zahlen der beiden Säuregruppen hervor. Diese ist nämlich

$$(R, O^3, H, Aq) - (R, H, Aq) = (RHAq, O^3),$$

d. h. wenn die Wärmetönung der Wasserstoffsäure von derjenigen der Sauerstoffsäure abgezogen wird, so resultirt die Wärmetönung, welche einer die Wasserstoffsäure in die Sauerstoffsäure überführenden Oxydation entspricht. Nun ist nach den oben mitgetheilten Zahlen:

R	$(RHAq, O^3)$
Cl	$- 15380^c$
Br	$- 15960$
J	$+ 42630$

Wenn also eine Lösung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure durch freien Sauerstoff in die entsprechenden Sauerstoffsäuren sich überführen liesse, so würde die Wärmetönung in beiden Fällen gleich gross sein und zwar negativ, im Mittel $- 15670^c$. Die Ueberführung der Jodwasserstoffsäure in Jodsäure wird aber von einer starken Wärmeentwicklung, nämlich $+ 42630^c$, begleitet sein. Der Oxydationsprocess giebt demnach im letzten Falle eine um $42630^c + 15670^c = 58300^c$ grössere Wärmetönung als im ersten, und zweifellos ist die Reaction in dem letzten Falle eine ganz andere als im ersten, d. h. die Jodsäure besitzt eine andere Constitution als die Chlor- und Bromsäure.

4. Fasst man die Jodsäure nach dem hier Entwickelten als zweibasische Säure auf, indem man ihr gewöhnliches Molecül verdoppelt, dann zeigt ihre Formel eine eigenthümliche Uebereinstimmung mit derjenigen der Ueberjodsäure. Wir erhalten dann

$$\text{Jodsäure} \quad J . JO_6 H_2$$
$$\text{Ueberjodsäure} \quad H_3 . JO_6 H_2,$$

d. h. die Ueberjodsäure entsteht durch Substitution von drei Wasserstoffatomen an Stelle des einen Jodatoms der Jodsäure. Eine solche Substitution würde bei der anerkannten Trivalenz des Jods nichts Befremdliches bieten.

Angenommen, es sei eine solche Ableitung berechtigt, dann würde das eigenthümliche Verhalten der Ueberjodsäure den Basen gegenüber eine natürliche Erklärung finden. Die Ueberjodsäure behält dann den zweibasischen Charakter der Jodsäure bei, und die normalen Salze erhalten eine dem Natronsalze

$$H_3 JO_6 Na_2$$

entsprechende Formel, welche die grosse Gruppe der sogenannten Halb-Perjodate von Rammelsberg umfasst. Die durch Substitution anstatt des einen Jodatoms der Jodsäure eingetretenen drei Wasserstoffatome lassen sich aber auch durch Metall theil-

weise oder vollständig ersetzen, und dadurch entsteht die grosse Anzahl von sogenannten basischen Salzen der Ueberjodsäure.

Meine Untersuchung über die Wärmetönung bei der Neutralisation der Ueberjodsäure (Bd. I, Seite 244 ff.) führt zu demselben Resultate, da der Ersatz der ersten zwei Wasserstoffatome durch Natrium die normale Neutralisationswärme der Säuren giebt, während die Substitution der drei übrigen Wasserstoffatome unter einer bedeutend geringeren Wärmeentwicklung stattfindet. (Man vergleiche auch meine Untersuchung über die Säuren des Phosphors und über die Arsensäure Bd. I, Seite 179 ff.)

5. Die weiter unten folgenden Bestimmungen des specifischen Gewichts und des Volumens der Jodsäure- und Ueberjodsäurelösungen bieten ebenfalls eine Uebereinstimmung in dieser Beziehung dar. Wird Ueberjodsäure in Wasser gelöst, so vergrössert sich das Volumen des Wassers constant um 60 Cubikcentimeter für jedes gelöste Molecül oder 228 Grm. Ueberjodsäure (indem H = 1 Grm.). Wird dagegen Jodsäure in Wasser gelöst, dann ist die Vergrösserung des Wasservolumens etwas stärker für die concentrirten als für die verdünnten Lösungen; für jede 176 Grm. Jodsäure oder ein Mol. JO_3H variirt die Grösse von 34 bis 27 Cubikcentimeter, wenn die Wassermenge von 10 bis 320 Molecüle steigt. Der mittlere Werth ist aber gerade die Hälfte desjenigen, welcher einem Mol. Ueberjodsäure entspricht, und in der That findet man für die beiden Lösungen

$$H_3JO_6H_2 + 80H_2O$$
$$JJO_6H_2 + 80H_2O$$

genau dasselbe Volumen, nämlich 1499,9 und 1500,2, sodass bei dieser Wassermenge 1 Mol. Ueberjodsäure und ein Doppelmolecül Jodsäure genau dasselbe Volumen einnehmen. Bei grösserer Concentration ist das Volumen der Ueberjodsäurelösung etwas kleiner, bei geringer Concentration etwas grösser als die entsprechende Lösung der Jodsäure. —

Gestützt auf sämmtliche mitgetheilte Thatsachen, wird wohl der Schluss berechtigt sein, dass die Jodsäure eine zweibasische Säure ist, und dass ihr Molecül durch die Formel $J_2O_6H_2$ ausgedrückt werden muss.

IV.

Specifisches Gewicht und Volumen der Jodsäure- und der Ueberjodsäurelösungen.

(Aus d. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. Berlin 1874. S. 71 ff.)

Das specifische Gewicht der Jodsäurelösungen ist schon früher von Hrn. Kämmerer (Pogg. Ann. 138, 402) untersucht worden. In der dort publicirten Tabelle haben sich jedoch entweder durch Druckfehler oder durch Verwechselung einiger Zahlen Ungenauigkeiten eingeschlichen, welche grösser sind, als dass sie von Beobachtungsfehlern herrühren können. Ich habe gelegentlich meiner Untersuchungen über die Jodsäure auch das specifische Gewicht ihrer wässrigen Lösungen bestimmt, und zwar für solche, welche 10 bis 320 Molecüle Wasser auf jedes Säuremolecül enthalten. In der folgenden Tabelle habe ich die erhaltenen Werthe zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Anzahl Wassermolecüle der Lösung, die zweite das specifische Gewicht, die dritte das Moleculargewicht der Lösung, die vierte das Molecularvolumen und die fünfte die Differenz zwischen diesem und dem Volumen des Wassers der Lösung.

Tabelle I. Specifisches Gewicht und Volumen der Jodsäurelösung bei 17° C.

Die Anzahl der Wassermolecüle	Specifisches Gewicht	Molecular-Gewicht	Molecular-Volumen	Ausdehnung des Wassers
$JO_3H + 10H_2O$	1,6609	356	214,34	34,34
— 20 —	1,3660	536	392,37	32,37
— 40 —	1,1945	896	750,09	30,09
— 80 —	1,1004	1616	1468,5	28,5
— 160 —	1,0512	3056	2907,2	27,2
— 320 —	1,0258	5936	5786,8	26,8

Die Zahlen der letzten Spalten stellen somit die Vergrösserung des Wasservolumens dar, wenn ein Molecül Jodsäure, JO_3H, in

demselben gelöst wird. Da die Zahlen abnehmen, wenn die Wassermenge wächst, so findet demnach bei der Mischung von Jodsäurelösungen mit Wasser eine Contraction statt.

Bezeichnet man die Zusammensetzung der Jodsäurelösungen durch die Formel $JO_3H + aH_2O$, so ist das Volumen dieser Lösungen durch die empirische Formel:

$$Va = 18 . a + 39,1 - \frac{a}{a + 18} . 13,1$$

ganz genau ausgedrückt, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

a	Molecularvolumen		Differenz
	gefunden	berechnet	
10	214,34	214,42	— 0,08
20	392,37	392,21	+ 0,16
40	750,09	750,06	+ 0,03
80	1468,5	1468,41	+ 0,09
160	2907,2	2907,32	— 0,12
320	5786,8	5786,70	+ 0,10

Wäre die Formel für alle Werthe von a anwendbar, dann würde für $a = 0$, d. h. für das Jodsäurehydrat selbst im flüssigen Zustande, ein Volumen 39,1 resultiren. Wird diese Zahl in das Moleculargewicht oder 176 dividirt, dann ergiebt sich für das specifische Gewicht des Jodsäurehydrats im flüssigen Zustande 4,50. Für die krystallisirte Säure fand Hr. Ditte (Ann. chim. phys. IV, 21, 22) die Zahl 4,869 bei 0°.

Der Werth $\frac{a}{a + 18} . 13,1$ drückt die Contraction aus; dieselbe nimmt demnach mit der Wassermenge zu und wird für $a = \infty$, d. h. bei unendlicher Verdünnung, 13,1 oder sehr nahe $\frac{1}{3}$ des Volumens des Jodsäurehydrats.

Die von Hrn. Kämmerer angegebenen specifischen Gewichte der Jodsäurelösungen beziehen sich auf Procente an wasserfreier Säure; eine Vergleichung mit den aus meinen Versuchen berechneten Werthen führt zu den folgenden Resultaten:

Procente Jodsäureanhydrid		1	5	10	15
specifisches Gewicht	Kämmerer	1,005	1,026	1,052	1,122
	Thomsen	1,008	1,044	1,090	1,139.

Die Uebereinstimmung ist nur gering; aber wie oben erwähnt, hat sich wohl bei den Zahlen von Hrn. Kämmerer ein Rechnungsfehler eingeschlichen. —

Für die Ueberjodsäure haben meine Untersuchungen die folgenden Werthe gegeben.

Tabelle II. Specifisches Gewicht und Volumen der Ueberjodsäurelösung bei 17° C.

Die Anzahl der Wassermolecüle	Specifisches Gewicht	Molecular-Gewicht	Molecular-Volumen	Ausdehnung des Wassers
$JO_6H_5 + 20\,H_2O$	1,4008	588	419,77	59,77
— 40 —	1,2165	948	779,30	59,30
— 80 —	1,1121	1668	1499,9	59,99
— 160 —	1,0570	3108	2940,2	60,2
— 320 —	1,0288	5988	5820,0	60,0

Die letzte Spalte zeigt, dass die Ueberjodsäure beim Auflösen in Wasser das Volumen desselben um eine constante Grösse für jedes Molecül gelöster Säure vermehrt, etwa 59,8, und dass demnach die Ueberjodsäurelösungen keiner Contraction bei der Verdünnung mit Wasser unterworfen sind. Das Volumen der Lösungen von der Zusammensetzung $JO_6H_5 + a\,H_2O$ ist demnach:

$$Va = 18\,a + 59{,}8.$$

Da das specifische Gewicht durch Division des Volumens in das Moleculargewicht erhalten wird, so folgt:

$$JO_3H + a\,H_2O$$

$$\text{Volumen} = 18\,a + 39{,}1 - \frac{a}{a+18} \cdot 13{,}1$$

$$\text{Spec. Gewicht} = \frac{18\,a + 176}{18\,a + 39{,}1 - \frac{a}{a+18} \cdot 13{,}1},$$

$$JO_6 H_5 + a H_2 O$$

$$\text{Volumen} = 18a + 59{,}8$$

$$\text{Spec. Gewicht} = \frac{18a + 228}{18a + 59{,}8}.$$

Die Formeln geben das specifische Gewicht der Lösungen der beiden Säuren, mit derjenigen des Wassers bei 17° C. verglichen, bis auf die 4. Decimalstelle genau an.

V.

Constitution der Chlorwasserstoffsäure und der chlorwasserstoffsauren Salze.

(Aus Poggendorff's Annalen. Jubelband, S. 135 ff.)

Die vorliegende Abhandlung soll den Nachweis dafür liefern, dass die wässrige Lösung des Chlorwasserstoffs ein Hydrat von der Zusammensetzung

$$H_2 Cl O H = Cl H + H_2 O$$

enthält, dass dieses Hydrat als das eigentliche Säuremolecül zu betrachten ist, und dass demnach die chlorwasserstoffsauren Salze, d. h. die wasserhaltigen Chlorverbindungen der Metalle, welche für jedes darin enthaltene Chloratom die Bestandtheile eines Molecüls Wasser enthalten, als wasserfreie chlorwasserstoffsaure Salze zu bezeichnen sind.

Als Grundlagen für diese Untersuchung benutze ich

1. die Isomorphie der wasserhaltigen Chlorverbindungen mit andern Salzen, wenn jene für jedes darin enthaltene Chloratom ein Molecül Wasser mehr enthalten als diese;
2. das specifische Gewicht und die specifische Wärme der wässrigen Säure; und endlich
3. die Wärmephänomene bei der Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser, wie auch beim Mischen der wässrigen Säure mit Wasser.

---

1. Phänomene der Isomorphie.

Die Zusammensetzung der Mehrzahl der wasserhaltigen Chlormetalle lässt sich durch folgende 4 Formeln ausdrücken:

$$RCl_2 + 2H_2O$$
$$RCl_2 + 4H_2O$$
$$RCl_2 + 6H_2O$$
$$RCl_2 + 8H_2O$$

in welchen *R* entweder ein Atom eines zweiwerthigen oder zwei Atome eines einwerthigen Metalls bezeichnet.

Die erste Gruppe umfasst die isomorphen, im rhombischen System krystallisirenden, Chlorverbindungen des Baryums, des Kupfers, des Mangan-Quecksilbers, wie auch das analoge Brombaryum.

Die zweite Gruppe enthält die Chlorverbindungen des Natriums, des Mangans, des Didyms und des Eisens, wie auch die entsprechenden Bromverbindungen des Natriums und des Mangans; dieselben bilden isomorphe, dem monoklinischen System angehörige Krystalle.

Die dritte Gruppe spaltet sich in zwei Abtheilungen, von welchen die erste die isomorphen Chlorverbindungen des Magnesiums, Nickels, Kobalts und Mangans enthält, welche monoklinisch krystallisiren, während die zweite die im hexagonalen System krystallisirenden Chlorverbindungen des Calciums und Strontiums umfasst. An diese zweite Abtheilung reiht sich die sehr grosse Gruppe der 6 Molecüle Wasser enthaltenden Salze der Chlor-, Brom- und Jodplatinwasserstoffsäure, der Chlor- und Fluorzinnsäure, der Flusskieselsäure u. s. w., welche alle hexagonale, mit dem Chlorcalcium und Chlorstrontium isomorphe Krystalle bilden.

Aus der vierten Gruppe ist mir nur ein Glied bekannt, nämlich Chlorkobalt $CoCl_2 + 8H_2O$, welches dem regulären System angehört.

Mit der ersten Gruppe der Chlorverbindungen sind mehrere Reihen wasserfreier Salze isomorph, nämlich schwefelsaure, ameisensaure, überchlorsaure, überjod-

saure und übermangansaure Salze verschiedener Basen. Ich gebe hier die krystallographischen Constanten dieser rhombischen Krystalle, nämlich das Längenverhältniss der drei Axen grösstentheils nach Rammelsberg's krystallographischer Chemie zusammengestellt.

		a	*b*	*c*
A.	KJO_4	0,781	1	$0{,}650 = \frac{1}{2} . 1{,}300$
	$KClO_4$	0,782	1	$0{,}641 = \frac{1}{2} . 1{,}282$
	$TlClO_4$	0,798	1	$0{,}645 = \frac{1}{2} . 1{,}290$
	$AmClO_4$	0,793	1	$0{,}641 = \frac{1}{2} . 1{,}282$
	$K_2Mn_2O_8$	0,795	1	$0{,}648 = \frac{1}{2} . 1{,}296$
	$Am_2Mn_2O_8$	0,805	1	$0{,}652 = \frac{1}{2} . 1{,}304$
B.	$BaSO_4$	0,815	1	1,313
	$SrSO_4$	0,777	1	1,282
	$CaSO_4$	0,808	1	1,368
	$PbSO_4$	0,786	1	1,292
C.	Na_2SO_4	0,808	1	$0{,}473 = \frac{1}{3} . 1{,}419$
	Ag_2SO_4	0,808	1	$0{,}461 = \frac{1}{3} . 1{,}383$
	$BaMn_2O_8$	0,801	1	$0{,}473 = \frac{1}{3} . 1{,}419$
D.	$BaC_2H_2O_4$	0,765	1	$0{,}864 = \frac{2}{3} . 1{,}296$
	$PbC_2H_2O_4$	0,742	1	$0{,}844 = \frac{2}{3} . 1{,}266$
	$CaC_2H_2O_4$	0,760	1	$0{,}467 = \frac{3}{8} . 1{,}245$
E.	$BaCl_2 + 2H_2O$	$2 . 0{,}789$	1	$0{,}957 = \frac{2}{3} . 1{,}435$
	$(MnHg)Cl_2 + 2H_2O$	$\frac{3}{5} . 0{,}767$	1	$0{,}944 = \frac{2}{3} . 1{,}416$
	$CuCl_2 + 2H_2O$	$\frac{3}{5} . 0{,}772$	1	$0{,}918 = \frac{2}{3} . 1{,}377$
	$BaBr_2 + 2H_2O$	$\frac{1}{2} . 0{,}752$	1	$0{,}435 = \frac{1}{3} . 1{,}305$

Die Mittelwerthe für diese 5 Reihen sind:

	a	*b*	*c*
A	0,791	1	1,293
B	0,797	1	1,314
C	0,806	1	1,407
D	0,756	1	1,269
$RCl_2 + 2H_2O$	0,770	1	1,386

Die Isomorphie dieser vier Gruppen von wasserfreiem Salze mit den Chlorverbindungen der Formel $RCl_2 + 2H_2O$ darf wohl als sehr wahrscheinlich zu betrachten sein.

Die zweite Gruppe von Chlorverbindungen, d. h. diejenigen mit 4 Mol. Wasser, sind ebenfalls isomorph mit schwefelsauren und ameisensauren Salzen, wenn diese 2 Mol. Wasser enthalten. Die Salze sind monoklinisch, und die Constanten sind die folgenden.

	a	*b*	*c*	*o*
$CaSO_4 + 2H_2O$	0,692	1	0,413	$81^0 26$
$ZnC_2H_2O_4 + 2H_2O$	1,307	1	1,221	$82^0 41$
$CdC_2H_2O_4 + 2H_2O$	1,325	1	1,224	$82^0 55$
$(BaMn)C_2H_2O_4 + 2H_2O$	1,316	1	1,207	$82^0 28$
$Na_2Cl_2 + 4H_2O$	0,683	1	1,129	$81^0 42$
$Na_2Br_2 + 4H_2O$	0,647	1	1,178	$81^0 25$
$MnCl_2 + 4H_2O$	0,644	1	1,153	$80^0 35$
$MnBr_2 + 4H_2O$	0,645	1	1,165	$80^0 54$
$DiCl_2 + 4H_2O$	0,679	1	1,237	$81^0 31$
$FeCl_2 + 4H_2O$	0,691	1	1,195	$(79^0 45)$

Auch hier habe ich einige mit den Chlorverbindungen isomorphe Bromverbindungen mit aufgenommen. Die Mittelwerthe für diese drei Reihen sind folgende:

	a	*b*	*c*	*o*
$RSO_4 + 2H_2O$	0,692	1	$\frac{1}{3}$. 1,239	$81^0 26$
$RC_2H_2O_4 + 2H_2O$	2 . 0,658	1	1,217	$82^0 41$
$RCl_2 + 4H_2O$	0,665	1	1,176	$81^0 12$

Dass die Chlorverbindungen mit 4 Mol. Wasser den besprochenen Salzen mit 2 Mol. Wasser isomorph sind, darf wohl auch als sehr wahrscheinlich betrachtet werden.

Von den Chlorverbindungen der dritten Gruppe, d. h. denjenigen mit 6 Mol. Wasser, sind folgende monoklinisch und als isomorph anzusehen.

	a	b	c	o
$MgCl_2 + 6H_2O$	1,567	1	0,818	54°7
$NiCl_2 + 6H_2O$	1,467	1	0,942	57°30
$CoCl_2 + 6H_2O$	1,479	1	2.0,945	57°41

Von den monoklinischen Salzen der Schwefelsäure, Ameisensäure und Unterschwefelsäure mit 4 Mol. Wasser sind keine den genannten Chlorverbindungen direkt vergleichbar. Herr Dr. Topsöe hat mir aber die Constanten dieser Salze für eine andere Axenlage gefälligst berechnet und erhält folgende Werthe:

	a	b	c	o
$Cu.C_2H_2O_4 + 4H_2O$	1,564	1	1,000	54°4
$MnSO_4 + 4H_2O$	0,724	1	0,432	54°13
$BaS_2O_6 + 4H_2O$	2,317	1	1,222	54°0

Eine Vergleichung dieser Constanten mit denen der Chlorverbindungen mit 6 Mol. Wasser zeigt eine sehr bedeutende Annäherung, so dass diese wenigstens als annähernd isomorph mit jenen angesehen werden können.

Die hexagonalen Chlorverbindungen derselben Gruppe sind die folgenden:

	a	c	R
$CaCl_2 + 6H_2O$	1	0,496	129°
$SrCl_2 + 6H_2O$	1	0,508	128°

und hieran reiht sich die sehr grosse Gruppe der 6 Mol. Wasser enthaltenden Haloidsalze der Formel

$$\overset{II}{R}\overset{IV}{R}Cl_6 + 6H_2O$$

wie auch die entsprechenden Brom-, Jod- und Fluorverbindungen, z. B. $NiPtCl_6 + 6H_2O$, $MgSnFl_6 + 6H_2O$, $ZnSiFl_6 + 6H_2O$ u. s. w. Bei allen diesen hexagonalen Salzen liegt das Axenverhältniss zwischen 0,508 bis 0,519, und der Polkantenwinkel zwischen 127° bis 128° 17′.

Diesen Verbindungen isomorph sind nun die übrigen, 4 Mol. Wasser enthaltenden, unterschwefelsauren Salze und einige Doppelsalze der Salpetersäure; die Constanten sind:

	a	c		R
$SrS_2O_6 + 4H_2O$	1	1,502		
$PbS_2O_6 + 4H_2O$	1	1,470	= 3.0,497	129° 1′
$(SrPb)S_2O_6 + 4H_2O$	1	1,500		
$Ce_{\frac{1}{2}}Mg_{\frac{1}{2}}N_2O_6 + 4H_2O$	1	0,760		
$Ce_{\frac{1}{2}}Ni_{\frac{1}{2}}N_2O_6 + 4H_2O$	1	0,753	$= \frac{3}{2}.0{,}512$	127° 47″
$La_{\frac{1}{2}}Mg_{\frac{1}{2}}N_2O_6 + 4H_2O$	1	0,772		
$La_{\frac{1}{2}}Ni_{\frac{1}{2}}N_2O_6 + 4H_2O$	1	0,781		

Die Isomorphie mit der zweiten Abtheilung der Chlorverbindungen $RCl_2 + 6H_2O$ ist unverkennbar.

Die vierte Gruppe, Chlorverbindungen mit 8 Mol. Wasser, enthält nur ein Salz $CoCl_2 + 8H_2O$; es bildet reguläre Krystalle. Eben dieselbe Krystallform treffen wir bei den 6 Mol. Wasser enthaltenden chlorsauren Salzen des Kobalts, Nickels und Kupfers, wie auch den unterphosphorigen Salzen des Magnesiums, Nickels, Kobalts, Eisens und Zinks.

Die hier besprochenen 4 Gruppen von Chlorverbindungen, die für jedes Molecül Chlor 2, 4, 6 und 8 Molecüle Wasser enthalten, haben demnach isomorphe Repräsentanten in verschiedenen Gruppen anderer Salze, die 2 Molecüle Wasser weniger enthalten als jene. Man darf deshalb wohl annehmen, dass diese 2 Molecüle Wasser der Chlorverbindungen als Bestandtheile des Säureradicals auftreten und dass das einfache Molecül der Chlorwasserstoffsäure als H_2ClOH aufgefasst werden muss.

---

2. Specifisches Gewicht der wässrigen Säure.

Wenn zwei Flüssigkeiten gemischt werden und sich gegenseitig auflösen, ohne chemisch auf einander zu wirken, so treten regelmässig zwei Phänomene auf, eine Wärmetönung und eine Volumenänderung. Ich habe vor Jahren diese Phänomene durch die Hypothese zu erklären versucht, dass beim Mischen solcher Flüssigkeiten sich sowohl die Moleculargeschwindigkeiten (resp. Winkelgeschwindigkeiten) als auch die Molecularvolume ohne Aenderung in der Summe der Trägheitsmomente ausgleichen, und dass demnach in der gemischten Flüssigkeit alle Molecüle ein gleichgrosses Volumen haben und sich in einem ähnlichen Bewegungszustande befinden (Pogg. Annal. 1854, Bd. 90, Seite 274).

Diese Hypothese führt zu dem Schluss, dass die Wärmetönung beim Mischen solcher Flüssigkeiten, z. B. einer Säure mit Wasser, wenn für jedes Molecül des einen Körpers a Molecüle des andern zugegen sind, durch die folgende Formel

$$R = \frac{a}{a + x} C, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (1)$$

in welcher x das Verhältniss der Trägheitsmomente der beiden ungleichen Molecüle und C eine Constante bezeichnet, ausgedrückt werden kann; ferner, dass das Volumen, welches durch Mischen von a Molecülen des einen Körpers mit einem Molecül des andern Körpers entsteht, der Formel

$$V_a = v\,(a + 1)\left(\frac{a + x}{a + y}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (2)$$

entsprechen wird, wo v das Volumen eines Molecüls der ersten Flüssigkeit, ferner x denselben Werth wie oben und y eine andere Constante bedeutet.

Sämmtliche Constanten dieser Formeln sind positive Grössen, denn x, y und C bezeichnen entweder Trägheitsmomente oder Produkte derselben mit Quadraten. Es geht dieses auch leicht durch einen Blick auf die Formel (2) hervor; denn ein negativer Werth von x oder y würde für bestimmte Werthe von a das Volumen beziehungsweise Null, unendlich oder imaginär geben.

Betrachten wir nun einen concreten Fall, z. B. das Volumen der wässrigen Schwefelsäure, und setzen wir das Molecularvolumen des Wassers gleich 18, dann ist

$$V_a = 18\,(a+1)\left(\frac{a+x}{a+y}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Nun drängt sich aber zuerst die Frage auf, wie die moleculare Zusammensetzung der Lösung zu betrachten ist, ob

$$SO_3 + a\,H_2O \text{ oder } SO_4H_2 + a\,H_2O;$$

d. h. ob das Schwefelsäurehydrat in der Lösung 1 oder 2 Molecüle repräsentirt. Hierüber muss der Versuch entscheiden. Berechnet man aus dem specifischen Gewicht der beiden Säuren $SO_3 + H_2O$ und $SO_3 + 5\,H_2O$ ihr Molecularvolumen in bekannter Art, und aus diesen beiden Grössen mittelst der Formel (3) die Constanten x und y, indem man beziehungsweise $a = 1$ und $a = 5$ setzt, dann erhält man $x = -0{,}12$ und $y = -0{,}33$, d. h. beide Constanten werden negativ, was unzulässig ist. Die wässrige Schwefelsäure ist demnach nicht als $SO_3 + H_2O$ zu betrachten.

Setzen wir dagegen als chemische Formel der wässrigen Säure $SO_4H_2 + a\,H_2O$ und berechnen aus denselben specifischen Gewichten die beiden Constanten, indem wir beziehungsweise $a = 0$ und $a = 4$ setzen, so folgt

$$x = 1{,}692 \qquad y = 0{,}820.$$

Die Formel für das Molecularvolumen der verdünnten Schwefelsäure würde dann die folgende sein:

$$V_a = 18\,(a+1)\left(\frac{a+1{,}692}{a+0{,}820}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Ich gebe unten die nach dieser Formel berechneten Volumina und specifischen Gewichte mit den von Bineau bei 15° gefundenen Werthen verglichen.

$(SO_4H_2 + a\,H_2O)$

a	Volumen		Specifisches Gewicht	
	Formel	Bineau	Formel	Bineau
0	53,35	53,35	1,837	1,837
1	64,76	65,09	1,791	1,782
2	80,89	81,06	1,656	1,653
3	98,01	98,00	1,551	1,551
4	115,5	115,2	1,472	1,476
5	133,2	132,5	1,412	1,419

Für die concentrirte Schwefelsäure habe ich das von Marignac bestimmte specifische Gewicht bei 15° benutzt. Zwischen den berechneten Werthen und den experimentellen Bestimmungen ist eine grosse Uebereinstimmung, um so mehr, als die zwei Constanten der Formel aus nur zwei Gleichungen und nicht mittelst der Methode der kleinsten Quadrate aus sämmtlichen experimentellen Bestimmungen abgeleitet sind.

Man darf hiernach wohl annehmen, dass die Formel (4) das Volumenverhältniss annähernd ausdrückt, und dass demnach SO_4H_2 in wässriger Lösung ein Molecül ausmacht.

Ich werde, bevor ich die Formel (3) auf die wässrigen Lösungen der Chlorwasserstoffsäure anwende, zeigen, dass dieselbe auch das eigenthümliche Verhalten der Essigsäure wiedergiebt. Bekanntlich steigt das specifische Gewicht der Essigsäurelösung anfangs mit dem Wassergehalt, später aber nähert es sich demjenigen des Wassers. Berechnen wir nun aus dem specifischen Gewichte des Essigsäurehydrats $C_2H_4O_2$, und demjenigen der Lösung, welche 40% Hydrat enthält oder der Formel $C_2H_2O_4 + 5H_2O$ entspricht, die Werthe der Constanten x und y, so resultirt für die Essigsäure folgende Formel:

$$V_a = 18(a + 1)\left(\frac{a + 2{,}3038}{a + 1{,}0701}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Die Uebereinstimmung der Werthe, welche sich für das specifische Gewicht der Essigsäurelösungen nach dieser Formel berechnen, mit den von Oudemans (Jahresbericht 1866, p. 300) bestimmten, zeigt die nachfolgende Zusammenstellung.

$C_2H_4O_2 + aH_2O$.

a	Procent-Gehalt	Specifisches Gewicht	
		Formel	Oudemans
0,0000	100	1,0552	1,0553
0,8333	80	1,0743	1,0748
2,2222	60	1,0697	1,0685
5,0000	40	1,0523	1,0523
13,333	20	1,0279	1,0284
30,000	10	1,0142	1,0142

Versuchen wir jetzt die Formel (3) auf die Chlorwasserstoffsäure anzuwenden, und berechnen wir die Constanten x und y unter der Voraussetzung, dass die Zusammensetzung der Flüssigkeit $HCl + aH_2O$ ist, d. h. dass das Säuremolecül HCl ist, dann erhalten wir negative Werthe, ebenso wie für die Schwefelsäure bei Berechnung der Formel $SO_3 + aH_2O$. Wollen wir aber für die Zusammensetzung der wässrigen Lösungen des Chlorwasserstoffs $H_3OCl + aH_2O$ annehmen, so erhalten wir die Formel:

$$V_a = 18(a+1)\left(\frac{a + 1{,}5318}{a + 0{,}8302}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

wenn die Constanten aus den Versuchen von Kremers (Pogg. Annal. Bd. 108, Seite 141), oder

$$V_a = 18(a+1)\left(\frac{a + 1{,}5551}{a + 0{,}8452}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

wenn sie nach den Versuchen von Ure berechnet werden. Die Tabellen von Kremers und Ure geben das specifische Gewicht nach dem Procentgehalt von Chlorwasserstoff (HCl) an. Aus den Formeln (6) und (7) lässt sich leicht das specifische Gewicht in derselben Art ausdrücken, und man gelangt, indem s das specifische Gewicht und p den Procentgehalt an Chlorwasserstoffgas bezeichnet, zu folgenden Ausdrücken:

$$s = \frac{100}{100 - p}\left(\frac{100 - 1{,}084\,p}{100 - 0{,}7375\,p}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6')$$

$$s = \frac{100}{100 - p}\left(\frac{100 - 1{,}0765\,p}{100 - 0{,}7260\,p}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (7')$$

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Formeln mit den experimentellen Daten verglichen.

$H_3OCl + aH_2O$.

p	Specifisches Gewicht		p	Specifisches Gewicht	
	Formel 6′	Kremers		Formel 7′	Ure
31,787	1,1612	1,1608	40,477	1,1998	1,2000
26,362	1,1336	1,1330	35,068	1,1750	1,1741
20,319	1,1023	1,1010	30,174	1,1511	1,1494
14,237	1,0709	1,0704	25,282	1,1263	1,1247
8,171	1,0403	1,0401	19,980	1,0992	1,0980
			15,087	1,0742	1,0738
			10,194	1,0496	1,0497

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den durch den Versuch gefundenen specifischen Gewichten muss demnach als eine fernere Stütze für die Annahme betrachtet werden, dass der Chlorwasserstoff durch Auflösen in Wasser eine Säure bildet, deren Molecül H_2ClOH ist, so wie wir es auch aus den Phänomenen der Isomorphie abgeleitet haben.

Die specifische Wärme der wässrigen Chlorwasserstoffsäure deutet ebenfalls auf die Existenz eines Hydrats von derselben Zusammensetzung. Nach meinen Untersuchungen (Bd. I, Seite 46) verlangt die Lösung $HCl + 10H_2O$ zur Erwärmung 162 Wärmeeinheiten für jeden Grad; sie enthält aber nach der Formel 180 Gramm Wasser, verbraucht demnach 18° weniger, als die in der Lösung enthaltene Wassermenge beansprucht, und bei den schwächeren Lösungen ist der Unterschied noch grösser. Vergleicht man dieses Verhalten mit demjenigen der übrigen Säuren, so wird es ebenfalls wahrscheinlich, dass das 1. Molecül Wasser der Lösung als Bestandtheil des Hydrats zugegen ist.

---

3. Wärmephänomene.

Die Wärmeentwicklung bei der Absorption von Chlorwasserstoff und dem verwandten Brom- und Jodwasserstoff durch Wasser ist bedeutend grösser als die bei anderen Gasen beobachtete (vgl. Seite 37). Schon dieser Umstand weist darauf hin, dass bei der Absorption der genannten Säuren eine Hydratbildung stattfindet. Die Wärmeentwicklung steigt mit der Wassermenge, und die schon absorbirte Säure zeigt demnach durch Vermischen mit Wasser eine ganz analoge Wärmeentwicklung wie beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser. Auf solche Wärmephänomene sollte nun die oben mitgetheilte Formel

$$R_a = \frac{a}{a + x} C$$

Anwendung finden.

Die Uebereinstimmung der Werthe nach dieser Formel mit den direkten Bestimmungen für die Schwefelsäure und Salpetersäure werde ich später nachweisen (vgl. Band 3). Da diese Formel

aber die Wärmeentwicklung beim Mischen des Säurehydrats mit a Molecülen Wasser bezeichnet, so kann sie nicht unmittelbar auf die Chlorwasserstoffsäure angewendet werden, weil das Hydrat nur hypothetisch ist. Nun ist aber

$$Q_a = R_\infty - R_a = C - \frac{a}{a+x} C$$

$$Q_a = \frac{x\,C}{a+x} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

d. h. die Wärmemenge, welche eine vorher mit a Molecülen Wasser verdünnte Säure durch Mischen mit einer unendlich grossen Wassermenge entwickelt, ist gleich einer constanten Grösse, $x\,C$, dividirt durch $a + x$.

Nun zeigen die Versuche über die Chlorwasserstoffsäure, dass, wenn eine wasserhaltige Säure von der Zusammensetzung $HCl + \alpha H_2O$ mit einer sehr grossen Wassermenge verdünnt wird, dann die Wärmeentwicklung α umgekehrt proportional ist, d. h. der Anzahl der in der zu verdünnenden Säure enthaltenen Wassermolecüle, oder

$$Q = \frac{C}{\alpha} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

Diese Formel kann aber nicht für alle Werthe von α gelten; denn für kleine Werthe von α wird Q sehr gross und für $\alpha = 0$ sogar unendlich.

Die Formel (9) ist aber nur eine specielle Form der Formel (8). Nehmen wir nämlich nach dem oben Entwickelten an, dass die Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure nicht durch $HCl + \alpha H_2O$, sondern durch $H_3OCl + a H_2O$, wo $\alpha = a + 1$, ausgedrückt werden muss, dann erhalten wir

$$Q_a = Q_{\alpha-1} = \frac{x\,C}{\alpha - 1 + x},$$

welche Formel sich auf den oben gefundenen Ausdruck (9) für $x = 1$ reducirt. Für die Chlorwasserstoffsäure von der Zusammensetzung $H_3OCl + a H_2O$ ist demnach die Wärmeentwicklung bei der Verdünnung mit unendlich viel Wasser

$$Q_a = \frac{C}{a+1}.$$

Wenn $a = 0$, d. h. wenn die hypothetische Säure mit Wasser verdünnt wird, dann haben wir das Maximum der Wärmeentwicklung

$$Q_0 = C.$$

Nun ist die Constante C nach meinen Versuchen 12000^c; der Chlorwasserstoff giebt aber bei der Absorption durch eine grosse Wassermenge 17310^c; es bleibt demnach

$$17310^c - 12000^c = 5310^c$$

für die Condensation und Hydratbildung des Chlorwasserstoffs. Diese Grösse entspricht der Absorptionswärme des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure, beziehungsweise 4560 und 5880^c. Man darf daraus wohl schliessen, dass die eigentliche Hydratbildung, d. h. die Verbindung des condensirten Chlorwasserstoffs mit 1 Molecül Wasser nur eine geringe Wärmetönung zeigen würde, und steht dies auch mit der leichten Zersetzbarkeit derselben im Einklang.

---

4. Schlussbemerkungen.

Eine Abhandlung von Herrn Rammelsberg über die unterphosphorigen Salze enthält einige krystallographische Bestimmungen, die sich den oben benutzten anschliessen. Herr Rammelsberg hat nämlich gefunden, dass das unterphosphorige Salz des Thalliums rhombische Krystalle von der Form 0,786 : 1 : 0,805, und das Lithiumsalz monoklinische Krystalle von der Form 0,623 : 1 : 1,952, $o = 79^0 52'$ bildet. Diese Salze sind isomorph mit den oben besprochenen schwefelsauren, ameisensauren und chlorwasserstoffsauren Salzen, wenn die letzten in der von mir angegebenen Art aufgefasst werden.

	a	*b*	*c*	*o*
RSO_4	0,797	1	1,314	90^0
$RC_2H_2O_2$	0,756	1	1,269	
$Tl_2P_2H_4O_4$	0,786	1	$\frac{2}{3}$. 1,208	
$RCl_2 + 2H_2O$	0,770	1	1,386	
$RSO_4 + 2H_2O$	0,692	1	$\frac{1}{3}$. 1,239	81^0 26
$RC_2H_2O_4 + 2H_2O$	2 . 0,658	1	1,217	82^0 41
$Li_2P_2H_4O_4 + 2H_2O$	3 . 0,651	1	$\frac{1}{2}$. 1,246	79^0 52
$RCl_2 + 4H_2O$	0,665	1	1,176	81^0 12

Schon oben habe ich erwähnt, dass die unterphosphorigsauren ılze mit 6 Molecülen Wasser und die Chlorverbindung des Ko-ılts mit 8 Molecülen Wasser dem regulären System angehören.

Diese Uebereinstimmung der unterphosphorigen Salze mit ɔn besprochenen hat Interesse, theils als eine fernere Stütze für e von mir nachgewiesene Constitution der chlorwasserstoffsauren ılze, theils bezüglich der unterphosphorigen Säure selbst. —

Durch zahlreiche Beispiele habe ich nun dargethan, dass ie chlorwasserstoffsauren Salze von der Formel

$$R\,Cl_2\,O_2\,H_4 + a\,H_2\,O,$$

ı welcher R zwei Aequivalente Metall bezeichnet, mit schwefel-ıuren, ameisensauren, unterphosphorigsauren und mehreren andern alzen, deren entsprechende Formeln *a* Molecüle Wasser enthalten, somorph sind. Ferner, dass der Atomcomplex $Cl\,O\,H_3$ sehr wahr-cheinlich in wässriger Lösung einem Molecül entspricht, ebenso rie z. B. $C\,H_2\,O_2$, und dass die Wärmephänomene ebenfalls auf ie Bildung einer Verbindung $Cl\,O\,H_3$ bei der Absorption von Chlorwasserstoff hindeuten; oder mit andern Worten, dass nicht er Chlorwasserstoff selbst, sondern seine Verbindung ıit den Bestandtheilen eines Molecüls Wasser als die igentliche Säure zu betrachten ist.

In den Formeln der Ameisensäure, der unterphosphorigen äure und der hypothetischen Chlorwasserstoffsäure ist eine ge-visse Uebereinstimmung, wie aus der folgenden Zusammenstellung ervorgeht:

Ameisensäure	H.CO.OH
Chlorwasserstoffsäure	H.ClH.OH
Unterphosphorige Säure	H.POH.OH.

In allen drei Fällen haben wir ein divalentes Radical oder ıngesättigtes Molecül mit Wasserstoff und Hydroxyl verbunden, venn Chlor als ein trivalenter Körper betrachtet wird.

Einige der chlorwasserstoffsauren Salze haben nur eine geringe 'eständigkeit und scheiden sich leicht im wasserfreien Zustande us der Lösung aus, z. B. die Salze der Alkalien und des Silber-xyds, von denen die ersteren nur bei niederer Temperatur be-ehen können. Ein ähnliches Verhalten beobachten wir bei der 'eberjodsäure, deren Molecül ebenfalls die Bestandtheile des

Wassers enthält und deren normale Salze die Formel RH_3JO_6 haben. Mehrere dieser Salze verlieren leicht Wasser, und es entstehen dann Salze wie Ag_2HJO_5 und $SrHJO_5$ oder $K_4J_2O_9$ und $Ba_2J_2O_9$. Bei der unvollständigen Sättigung der Säure kann selbst die Hälfte des basischen Wasserstoffs als Wasser hinaustreten, und dann bilden sich Salze wie KJO_4, $AgJO_4$, CdJ_2O_8 u. s. w. In der Säure selbst sind dagegen die Bestandtheile des Wassers im Molecül fest gebunden und lassen sich nicht entfernen, während im Gegentheil das Molecül der Chlorwasserstoffsäure ClH_3O sich leicht in ClH und H_2O spaltet.

Oxydations- und Reductionsmittel.

(Aus Poggendorff's Annalen. Band 151, Seite 200 ff.)

I.

Zinnchlorür.

---

1. Oxydationswärme des Zinnchlorürs.

Wenn Chlor in eine wässrige Lösung von Zinnchlorür geleitet wird, so ist die Wärmetönung, wie Herr Berthelot zuerst nachgewiesen hat, verschieden, je nachdem die Lösung eine grössere oder geringere Menge Chlorwasserstoffsäure enthält, und Herr Berthelot sucht dieses dadurch zu erklären, dass sich theils „basisches Salz“ in der Lösung bilde, theils eine Bildung von unterchloriger Säure stattfinde. Nun kann meinen Untersuchungen zufolge die unterchlorige Säure nicht neben Zinnchlorür in der Lösung existiren, und muss daher die Erscheinung in anderer Art erklärt werden. Wird Chlor in Zinnchlorürlösung geleitet, so dass noch ein Rest von Zinnchlorür in der Lösung bleibt, so resultirt eine Flüssigkeit, die um so stärker gelb gefärbt ist, je geringer der Gehalt der Lösung an freier Chlorwasserstoffsäure ist. Dieses scheint mir darin seine Erklärung zu finden, dass sich bei der Reaction des Chlors auf Zinnchlorürlösung theilweise Metazinnsäure bildet. Die Lösungen verlieren selbst nach vielen Tagen ihre gelbe Farbe nicht. Wird aber Chlorwasserstoffsäure in hinlänglicher Menge der gelben Flüssigkeit zugesetzt, so verschwindet die Farbe allmählig und es resultirt eine farblose Flüssigkeit; ich habe mich davon überzeugt, dass selbst 4 Mol.

Chlorwasserstoff auf jedes Mol. Zinnchlorür eine gelbe Färbung bei der Wirkung des Chlors nicht völlig verhindern können.

Da bei Reductionsversuchen mit Zinnchlorür auf nassem Wege sich ungefärbte Lösungen bilden, so musste zur Bestimmung der Oxydationswärme des Zinnchlorürs das Chlor verlassen, und andere Reactionen mussten gewählt werden.

Ich habe die Oxydationswärme des Zinnchlorürs nach drei verschiedenen Methoden bestimmt; erstens durch die Reaction von unterchloriger Säure auf Zinnchlorür; zweitens durch die Reaction von Jodsäure auf Zinnchlorür, und drittens durch eine Versuchsreihe, die das Resultat ganz unabhängig von anderen Werthen giebt; ich werde dieselbe unten besprechen.

Erste Methode. Die Oxydation des Zinnchlorürs durch unterchlorige Säure geht in verdünnten Lösungen sehr leicht vor sich; ich habe mit einem kleinen Ueberschuss von Zinnchlorür gearbeitet, so dass die unterchlorige Säure vollständig reducirt wurde. Die Zinnchlorürlösung hatte 2 Mol. freien Chlorwasserstoff und entsprach demnach der Formel $Sn\,Cl_4\,H_4$. Das Resultat der unten mitgetheilten Versuche No. 1025—1026 ist:

$$(Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq\,,\,Cl\,O\,H\,Aq) = 75048^c.$$

Die Reaction lässt sich in folgender Weise auffassen:

$$Sn\,Cl_2 + Cl_2\,H_2 + Cl\,O\,H = Sn\,Cl_2\,O + 3\,Cl\,H.$$

Die Wärmetönung wird demnach:

$$75048^c = (Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq\,,\,O) + (Cl\,,\,H\,,\,Aq) - (Cl\,,\,O\,,\,H\,,\,Aq).$$

Die letzte Differenz ist nach den mitgetheilten Tabellen 9381^c, und folglich wird die Oxydationswärme des Zinnchlorürs in saurer Lösung:

$$(Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq\,,\,O) = 65667^c.$$

Zweite Methode. Die Reduction der Jodsäure mittelst Zinnchlorür, welches freien Chlorwasserstoff enthält, geht ebenfalls leicht vor sich, indem 3 Molecüle Zinnchlorür das Molecül der Jodsäure zu Jodwasserstoff reduciren:

$$3\,Sn\,Cl_2\,.\,Cl_2\,H_2 + J\,O_3\,H = 3\,Sn\,Cl_2\,O\,.\,Cl_2\,H_2 + J\,H.$$

Die calorische Reactionsformel wird

$$(3\,Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq\,,\,J\,O^3\,H\,Aq) = 3\,(Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq\,,\,O) + (J\,,\,H\,,\,Aq) - (J\,,\,O^3\,,\,H\,,\,Aq).$$

Nach den Versuchen No. 1027—28 ist

$$(3\,Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq\,,\,J\,O^3\,H\,Aq) = 155488^c$$

und folglich wird

$$3\,(Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq\,,\,O) + 13171^c - 55713^c = 155488^c$$
$$(Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq\,,\,O) = 66010^c.$$

Dritte Methode. Wenn erstens ein Molecül einer sauren Zinnchlorürlösung mit übermangansaurem Kali, zweitens ein Molecül derselben Zinnchlorürlösung durch eine Chlorwasserstoff enthaltende Lösung von Wasserstoffhyperoxyd oxydirt wird, und drittens ein Molecül der Lösung des Wasserstoffhyperoxyds mit übermangansaurem Kali unter Sauerstoffentwicklung zersetzt wird, so findet eine eigenthümliche Verbindung zwischen den diesen drei Reactionen entsprechenden Wärmetönungen statt. Addirt man nämlich die Wärmetönungen der beiden ersten Reactionen und subtrahirt von dieser Summe die Wärmetönung der dritten Reaction, so erhält man das Doppelte der Oxydationswärme des Zinnchlorürs und zwar ohne irgend welche Benutzung anderer Werthe, d. h. ganz unabhängig von der Bildungswärme des Wassers, der Chlorwasserstoffsäure und anderer Werthe, die sonst bei den Berechnungen auftreten.

Die Richtigkeit dieses Schlusses lässt sich leicht darlegen. Wenn übermangansaures Kali, $Mn^2\,O^8\,K^2$, bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure und unter Abgabe von 5 Atomen Sauerstoff zersetzt wird, so bilden sich 2 Mol. Manganchlorür und 2 Mol. Chlorkalium. Die Wärmetönung entspricht der Formel

$$2\,(Mn\,O^2\,H^2\,,\,Cl^2\,H^2\,Aq) + 2\,(K\,O\,H\,Aq\,,\,H\,Cl\,Aq)$$
$$-\,(2\,Mn\,O^2\,H^2\,,\,O^5\,,\,2\,K\,O\,H\,Aq) = -\,5\,x.$$

Die Wärmetönung der ersten Reaction, in welcher Zinnchlorür durch übermangansaures Kali oxydirt wird, ist demnach

$$(Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq\,,\,O) - x = a.$$

Die Wärmetönung der zweiten Reaction, in welcher Zinnchlorür durch Wasserstoffhyperoxyd oxydirt wird, ist

$$(Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq\,,\,O) - (H^2\,O\,,\,O) = b.$$

Bei der dritten Reaction, wo Chlorwasserstoff enthaltendes Wasserstoffhyperoxyd auf übermangansaures Kali reagirt, werden diese beiden Körper zersetzt, wobei sich ebenfalls Wasser, Manganchlorür und Chlorkalium bilden, und die Wärmetönung ist demnach:

$$-x-(H^2O, O)=c.$$

Aus diesen drei Gleichungen resultirt nun

$$a+b-c=2\,(Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq, O),$$

d. h. das Doppelte der Oxydationswärme des Zinnchlorürs.

Das Detail der Versuche habe ich unten mitgetheilt, Versuch No. 1029—34; die Resultate sind die folgenden:

$$\begin{aligned} a &= (Sn\,Cl^6\,H^4\,Aq, \tfrac{1}{5}Mn^2\,O^8\,K^2\,Aq) &&= 77345^c, \\ b &= (Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq, H^2O^2 . H^2Cl^2\,Aq) &&= 88820^c, \\ c &= (\tfrac{1}{5}Mn^2\,O^8\,K^2\,Aq, H^2O^2 . H^2Cl^2\,Aq) &&= 34930^c, \end{aligned}$$

hieraus folgt dann

$$a+b-c=166165-34930=131235$$
$$(Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq, O)=65617^c.$$

Wir haben nun die Oxydationswärme des Zinnchlorürs nach drei von einander ganz unabhängigen Methoden bestimmt, und zwar mit folgenden Resultaten:

$$(Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq, O)=\begin{cases}1.\ \text{Methode } 65667^c\\ 2.\ \text{Methode } 66010\\ 3.\ \text{Methode } 65617\end{cases}$$
$$\text{Mittel } 65765^c.$$

Wie man sieht, stimmen diese Werthe gut mit einander überein, und darf man deshalb annehmen, dass der Mittelwerth der Wahrheit sehr nahe liegt.

Aus diesem Werth berechnet sich nun leicht die Wärmetönung für die Oxydation der Zinnchlorürlösung durch gasförmiges Chlor, wenn sich keine abnorme Zinnsäure bildete. Es ist nämlich

$$(Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq, Cl^2)=(Sn\,Cl^2\,H^2\,Aq, O)+2\,(Cl, H, Aq)-(H^2, O).$$

Da nun die letzte Differenz nach den mitgetheilten Tabellen 10273^c beträgt, so folgt

$$(Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq, Cl^2)=76034^c.$$

Ich habe versucht, diesen Werth direkt zu bestimmen; die Versuche haben aber, wegen der isomeren Veränderung in der Lösung, keine unter sich übereinstimmende Werthe gegeben, selbst wenn die Zinnchlorürlösung 4 Mol. freien Chlorwasserstoff enthielt. Ich habe Zahlen wie 76100, 76800, 75400 und 76400, im Mittel 76200ᶜ erhalten, welcher Werth wohl mit dem oben bestimmten in Einklang steht, aber die einzelnen Resultate differiren ziemlich stark. Ueber die Genauigkeit des oben bestimmten Werthes 76034ᶜ kann aber wohl kein Zweifel sein, da er nach drei, von einander unabhängigen Methoden mit übereinstimmenden Resultaten gefunden ist.

Der Werth 76034ᶜ weicht indessen sehr von dem von Herrn Berthelot in Bull. soc. chim. Bd. XX. p. 115 gegebenen, 78600ᶜ, ab. Meiner Ansicht nach liegt die Ursache der von Hrn. Berthelot gefundenen grösseren Zahl darin, dass er die specifische Wärme der resultirenden Lösung zu hoch geschätzt hat. Lösungen, die einen grösseren Gehalt an Chlorwasserstoffsäure enthalten, haben nämlich eine verhältnissmässig sehr niedrige specifische Wärme, und das calorimetrische Aequivalent solcher Lösungen ist bedeutend geringer als der Wassergehalt der Lösungen. Da Hr. Berthelot kein Detail bezüglich der Versuche mitgetheilt hat, lässt sich eine Berechnung nicht durchführen. Jedenfalls muss aber der von ihm angegebene Werth zu hoch sein.

---

2. Experimentelle Beilagen.

a. Oxydation von Zinnchlorür durch unterchlorige Säure.

Die Versuche wurden mit dem Mischungscalorimeter durchgeführt; die Bezeichnungen und die Art der Berechnung der Versuche sind dieselben wie für die Versuche No. 773—74 (vgl. Seite 128 ff.). Die Zinnchlorürlösung enthielt 2 Mol. freien Chlorwasserstoff; von derselben wurde in jedem Versuche $\frac{1}{22}$ Molecül mit $\frac{1}{24}$ Molecül unterchloriger Säure vermischt, so dass demnach ein geringer Ueberschuss der ersteren Lösung zugegen war.

$(Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq\,,\,Cl\,O\,H\,Aq)$

A Cl O H Aq	= 10073 Grm.	$a = \frac{1}{24}$ Mol. Cl O H Aq	= 419,'
B Sn $Cl^4\,H^2$ Aq	= 10258 Grm.	$b = \frac{1}{22}$ Mol. Sn $Cl^4\,H^2$ Aq	= 466,:
$p = 8$ Grm.		$n = 24$	

$q_a = 10019$
$q_c = 20821.$

	No. 1025	1026
T	18,6°	18,6°
t_a	18,752	18,740
t_b	18,800	18,950
t_c	22,350	22,420
R	75077c	75019c

Die Berechnung des Werthes q_c ist folgende. Die Zusammensetzung und das Gewicht der Flüssigkeit nach den Versuchen ist

$$Sn\,O\,Cl^2 + 3\,Cl\,H + \tfrac{1}{11}\,Sn\,Cl^4\,H^2 + V = 21262 \text{ Grm.}$$

	N	x
für Sn $O^2\,Cl^2$	206	
3 Cl H	109	96
$\frac{1}{11}$ Sn $Cl^4\,H^2$	24	6

$$N + x = 339 + 102 = 441$$
$$n\,(a + b) = 21262$$
$$q_c = 20821.$$

Das Mittel der eben besprochenen Versuche ist

$$(Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq\,,\,Cl\,O\,H\,Aq) = 75048^c.$$

b. Oxydation von Zinnchlorür durch Jodsäure.

Die Versuche wurden ganz in derselben Weise wie die vorhergehenden durchgeführt. Das Detail ist folgendes:

$(3\,Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq\,,\,J\,O^3\,H\,Aq)$

A J O^3 H Aq	= 21969 Grm.	$a = \frac{1}{48}$ J O_3 H Aq = 457,7	
B Sn $Cl^4\,H^2$ Aq	= 7486 Grm.	$b = 480$ Grm. Zinnlösung	
$p =$ 8 Grm.		$q_a = 21793$ Grm.	
$n = 48$		$q_b = 43760$ Grm.	

	No. 1027	1028
T	18,0°	18,0°
t_a	17,870	17,845
t_b	17,705	17,685
t_c	21,305	21,290
R	155323^c	155653^c.

Die Jodsäure wird in diesen Versuchen vollständig reducirt, und ein kleiner Ueberschuss von Zinnchlorür bleibt zurück. Der Mittelwerth beider Versuche ist

$$(3\,\mathrm{Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq}, \mathrm{J\,O^3\,H\,Aq}) = 155488^c.$$

c. Oxydation von Zinnchlorür durch Wasserstoffhyperoxyd.

Die Concentration des Wasserstoffhyperoxyds wurde durch Titriren auf der Wage mittelst Zinnchlorür und übermangansauren Kalis bestimmt, alsdann mit 2 Mol. Chlorwasserstoff gemischt, auf den zweckmässigen Verdünnungsgrad gebracht und nochmals titrirt. Die Zinnchlorür-Lösung ist in den Versuchen im Ueberschuss vorhanden, während das Wasserstoffhyperoxyd vollständig reducirt wird. Das Detail der Versuche ist folgendes:

$$(\mathrm{Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq}, \mathrm{H^2\,O^2\,Aq})$$

A $\mathrm{H^2\,O^2\,Aq} = 11404$ Grm. $a = \frac{1}{25}\mathrm{H^2\,O^2\,Aq} = 456{,}2$ Grm.
B $\mathrm{Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq} = 10261$ Grm. $b = \frac{1}{22}\mathrm{Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq} = 466{,}4$ Grm.
$p = 8$ Grm. $q_a = 11295$ Grm.
$n = 25.$ $q_c = 22541$ Grm.

	No. 1029	1030
T	19,0°	19,0°
t_a	18,755	18,855
t_b	18,000	18,115
t_c	22,282	22,387
R	88849	88792^c.

Die Flüssigkeit hat nach der Mischung die Zusammensetzung

$$\mathrm{Sn\,O\,Cl^2} + 4\,\mathrm{Cl\,H} + \tfrac{1}{22}\mathrm{Sn\,Cl^4\,H^2} + V = 23065 \text{ Grm.}$$

In Analogie mit dem früher Entwickelten findet man

$$N + x = 387 + 137,$$

woraus dann der obige zur Berechnung benutzte Werth von q_c folgt. Der Mittelwerth der Versuche ist

$$(Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq\,,\,H^2\,O^2\,Aq) = 88820^c.$$

d. Oxydation von Zinnchlorür durch übermangansaures Kali.

Die Versuche wurden ganz wie die vorhergehenden angestellt. Auch hier ist ein Ueberschuss von Zinnchlorür vorhanden, so dass die Uebermangansäure völlig reducirt wird. Da 1 Mol. übermangansaures Kali ($Mn_2\,O_8\,K_2$) fünf Atome Sauerstoff abgiebt, so ist das Resultat auf $\frac{1}{5}$ Mol. $Mn_2\,O_8\,K_2$ zu berechnen. Das Detail der Versuche ist folgendes:

$$(Sn\,Cl^6\,H^4\,Aq\,,\,\tfrac{1}{5}\,Mn^2\,O^8\,K^2\,Aq)$$

A $Mn^2O^8K^2Aq = 5.10810$ Grm. $a = \frac{1}{24}.\frac{1}{5}Mn^2O^8K^2Aq = 450{,}4$ Grm.
B $Sn\,Cl^6\,H^4\,Aq =$ 10850 Grm. $b = 460$ Grm. Zinnlösung
$p =$ 8 Grm. $q_a = 10747$ Grm.
$n = 24$. $q_c = 21338$ Grm.

	No. 1031	1032
T	18,2°	18,2°
t_a	18,125	18,115
t_b	18,300	18,160
t_c	21,805	21,730
R	77344^c	77345^c.

Der Mittelwerth dieser Versuche ist

$$(Sn\,Cl^6\,H^4\,Aq\,,\,\tfrac{1}{5}\,Mn^2\,O^8\,K^2\,Aq) = 77345^c.$$

e. Gegenseitige Reduction von Wasserstoffhyperoxyd und übermangansaurem Kali.

Die Lösung des Wasserstoffhyperoxyds enthielt 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure; es war ein kleiner Ueberschuss desselben zugegen, so dass die Uebermangansäure völlig reducirt wurde. Die Reduction geht genau so, dass gleich viel Sauerstoff von beiden Körpern sich abscheidet. Das Detail der Versuche ist folgendes:

$$(H^2O^2Aq, \frac{1}{5}Mn^2O^8K^2Aq)$$

A H^2O^2Aq	= 11400 Grm.	$a = \frac{1}{25} \cdot \frac{1}{5} Mn^2O^8K^2Aq = 435{,}2$	
B $Mn^2O^8K^2Aq$	= 5.10873 Grm.	$b = \frac{1}{24} H^2O^2.H^2Cl^2Aq = 475$	
$p =$	8 Grm.	$q_a = 10810$ Grm.	
$n =$	25.	$q_c = 22574$ Grm.	

	No. 1033	1034
T	19,0°	19,0
t_a	19,055	19,065
t_b	18,715	18,690
t_c	20,415	20,410
R	35041^c	35119^c.

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 35080^c, bedarf aber einer kleinen Berichtigung; denn die etwa 22 Liter Flüssigkeit, welche der Mischung entsprechen, haben ungefähr 840^{cc} Sauerstoff gelöst. Setzen wir die Absorptionswärme desselben zu 4000^c, so beträgt die Correction 150^c, und das Resultat wird

$$(H^2O^2Aq, \frac{1}{5}Mn^2O^8K^2Aq) = 34930^c.$$

II.

Eisenchlorür und schwefelsaures Eisenoxydul.

---

1. Oxydationswärme des Eisenchlorürs.

Die Oxydationswärme des Eisenchlorürs habe ich ebenso wie die des Zinnchlorürs nach drei verschiedenen Methoden bestimmt, nämlich erstens Reduction von unterchloriger Säure, zweitens Reduction von übermangansaurem Kali durch Eisenchlorür, und drittens Reaction von gasförmigem Chlor auf Eisenchlorür. Alle drei Reactionen wurden auf nassem Wege vollzogen und zwar mit einer Eisenchlorürlösung, die für jedes Molecül 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure enthielt.

a. Reduction von unterchloriger Säure durch Eisenchlorür.

Nach den unten mitgetheilten Versuchen No. 1035—36 ist

$$(2\,Fe\,Cl^2 . H^2\,Cl^2\,Aq\,,\,Cl\,O\,H\,Aq) = 54993^c.$$

Nun ist, wie schon bekannt,

$$(Cl\,,H\,,Aq) - (Cl\,,O\,,H\,,Aq) = 9381^c,$$

folglich wird

$$(2\,Fe\,Cl^2 . H^2\,Cl^2\,Aq\,,O) = 54993^c - 9381^c = 45612^c.$$

b. Reduction von übermangansaurem Kali durch Eisenchlorür.

Nach den ebenfalls unten mitgetheilten Versuchen No. 1037 und 1038 ist

$$(2\,Fe\,Cl^2 . H^2\,Cl^2\,Aq\,,\tfrac{1}{5}\,Mn^2\,O^8\,K^2\,Aq) = 56715^c.$$

Nun beträgt aber die Zersetzungswärme für das übermangansaure Kali, wenn es in chlorwasserstoffsaurer Lösung unter Abgabe von 5 Atomen Sauerstoff reducirt wird, $5 . 11727^c$ (vgl. Seite 457); folglich wird

$$(2\,Fe\,Cl^2 . H^2\,Cl^2\,Aq\,,O) = 56715^c - 11727^c = 44988^c.$$

c. Oxydation von Eisenchlorür durch gasförmiges Chlor.

Nach den unten mitgetheilten Versuchen No. 1039—40 ist

$$(2\,Fe\,Cl^2 . H^2\,Cl^2\,Aq\,,Cl^2) = 55480^c.$$

Die Oxydation geschieht hier durch Zersetzung von Wasser und Bildung von Chlorwasserstoffsäure, welcher Reaction eine Wärmemenge

$$2\,(Cl\,,H\,,Aq) - (H^2\,,O) = 10273^c$$

entspricht; folglich wird

$$(2\,Fe\,Cl^2 . H^2\,Cl^2\,Aq\,,O) = 55480^c - 10273^c = 45207^c.$$

Die drei Methoden haben demnach folgende Oxydationswärme der Eisenchlorürlösung gegeben:

$$(2\,Fe\,Cl^2 . H^2 Cl^2 Aq, O) = \begin{cases} a \;\dots\; 45612^c \\ b \;\dots\; 44988 \\ c \;\dots\; 45207 \\ \text{Mittel } 45269^c. \end{cases}$$

Durch Addition von 10273^c zu dieser Zahl finden wir die Wärmetönung für die Reaction:

$$(2\,Fe\,Cl^2 . H^2 Cl^2 Aq, Cl^2) = 55542^c.$$

Aus diesen Werthen kann man die Wärmetönung für die folgenden Reactionen berechnen:

1. Oxydation von Eisenoxydul zu Eisenoxyd. Die Wärmetönung bei der Oxydation einer Eisenchlorürlösung lässt sich folgendermassen zergliedern:

$$(2\,Fe\,Cl^2 . H^2 Cl^2 Aq, O) = \begin{cases} (2\,Fe\,O^2 H^2, O) + (Fe^2 O^6 H^6, 8\,H\,Cl\,Aq) \\ -\,2\,(Fe\,O^2 H^2, 4\,H\,Cl\,Aq); \end{cases}$$

die Neutralisationswärme der beiden Oxyde folgt aus früheren Untersuchungen (vgl. Bd. 1, Seite 418—19); sie ist 33450 und 21390^c; folglich wird

$$45269^c = (2\,Fe\,O^2 H^2, O) + 33450^c - 42780^c$$

und der gesuchte Werth ist

$$(2\,Fe\,O^2 H^2, O) = 54599^c.$$

2. Oxydation einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Die Reaction besteht aus folgenden Gliedern:

$$(2\,Fe\,S\,O^4 Aq, O, S\,O^3 Aq) = \begin{cases} (2\,Fe\,O^2 H^2, O) + (Fe^2 O^6 H^3, 3\,S\,O^3 Aq) \\ -\,2\,(Fe\,O^2 H^2, S\,O^3 Aq). \end{cases}$$

Die Neutralisationswärme der beiden Sulfate ist ebenfalls l. c. mitgetheilt, und die Benutzung derselben führt zur Formel

$$(2\,Fe\,S\,O^4 Aq, O, S\,O^3 Aq) = 54599^c + 33840^c - 49840^c = 38599^c.$$

Während die Wärmetönung bei der Oxydation einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch freien Sauerstoff und der zur Bildung des normalen Oxydsalzes nöthigen Menge Schwefelsäure 38599^c beträgt, wird sie um 10273^c grösser, wenn die Oxydation durch Chlor anstatt Sauerstoff vollzogen wird, oder

$$(2\,Fe\,S\,O^4 Aq, Cl^2) = 48872^c.$$

In diesem Falle bildet sich eine Mischung von Oxydsalz und Chlorid. Der Werth 48872^c gilt nur für die Reaction von gas-

förmigem Chlor auf die **neutrale Lösung** des schwefelsauren Eisenoxyduls. Ist dagegen ein Ueberschuss von Schwefelsäure zugegen, so wird die Wärmetönung grösser, denn alsdann addirt sich zur Reactionswärme der Unterschied der Wärmetönung, welche aus der Reaction des Ueberschusses der Säure auf das gebildete und auf das ursprüngliche Salz folgt.

---

2. Experimentelle Beilagen.

a. Oxydation von Eisenchlorür durch unterchlorige Säure.

In jedem Versuche wurde 0,03 Mol. unterchloriger Säure durch einen geringen Ueberschuss von Eisenchlorür vollständig reducirt. Die Eisenlösung hatte die Zusammensetzung $Fe Cl^2 + 2 H Cl$. Die Versuche wurden wie die entsprechenden No. 1025 und 1026 ausgeführt, und die Berechnung derselben ist eine ähnliche wie dort.

$$(Fe^2 Cl^8 H^4 Aq, Cl O H Aq)$$

A $Cl O H Aq = 15365$ Grm. $a = 0,03\ Cl O H Aq = 460,95$
B $Fe^2 Cl^8 H^2 Aq = 14300$ Grm. $b = 470$ Grm. Eisenlösung
$p = 8$ Grm. $q_a = 15312$ Grm.
$n = 33\frac{1}{3}$. $q_c = 30369$ Grm.

	No. 1035	1036
T	18,1	18,1
t_a	18,395	18,240
t_b	18,075	18,020
t_c	20,025	19,930
R	54840c	55146c.

Der Mittelwerth dieser beiden Versuche ist

$$(Fe^2 Cl^8 H^4 Aq, Cl O H Aq) = 54993^c.$$

b. Oxydation von Eisenchlorür durch übermangansaures Kali.

In jedem Versuche wurde $\frac{1}{120}$ Mol. $Mn_2 O_8 K_2$ vollständig durch Eisenchlorürlösung in geringem Ueberschuss reducirt. Das Detail ist folgendes:

$(Fe^2 Cl^8 H^4 Aq, \frac{1}{5} Mn^2 O^8 K^2 Aq)$

A	$Mn^2 O^8 K^2 Aq = 5.10810$ Grm.	$a = 450{,}4$ Grm. Manganlösung
B	$Fe^2 Cl^8 H^4 Aq = 11060$ Grm.	$b = 470{,}0$ Grm. Eisenlösung
	$p = 8$ Grm.	$q_a = 10847$ Grm.
	$n = 24$ Grm.	$q_c = 21494$ Grm.

	No. 1037	1038
T	18,0	18,0
t_a	18,015	18,055
t_b	18,260	18,225
t_c	20,753	20,750
R	56829^c	56601^c.

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist

$$(Fe^2 Cl^8 H^4 Aq, \frac{1}{5} Mn^2 O^8 K^2 Aq) = 56715^c.$$

c. Oxydation von Eisenchlorür durch Chlor.

Eine Lösung von Eisenchlorür mit freier Chlorwasserstoffsäure $Fe_2 Cl_4 + 2 Cl H$ wurde durch gasförmiges Chlor oxydirt. Der Gehalt der Lösung an Eisenchlorür wurde vor und nach dem Versuche mit übermangansaurem Kali bestimmt. In der folgenden Tabelle bezeichnen m und m_1 dasjenige Gewicht der Lösung, welches vor und nach dem Versuch das der Formel $Fe_2 Cl_4$ entsprechende Gewicht Eisenchlorür enthielt, und x den daraus berechneten Grad der Zersetzung, d. h. wie viele Molecüle Chlor die Lösung pro Molecül $Fe_2 Cl_4$ aufgenommen hatte. Das Detail ist folgendes:

$(Fe^2 Cl^6 H^2 Aq, Cl^2)$

	No. 1039	1040
m	19900 Grm.	19943 Grm.
m_1	72210 Grm.	204780 Grm.
x	0,7237	0,9023
a	1550 Grm.	1120 Grm.
q_c	19511 Grm.	19554 Grm.
T	18,5^0	18,5^0,
t_a	17,700	17,910
t_c	19,740	20,428
R	55580^c	55380^c

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist demnach

$$(Fe^2 Cl^6 H^2 Aq, Cl^2) = 55480^c.$$

Die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$R = \frac{m_1 + 71}{m_1 - m}\left(q_c + \frac{m}{a} \cdot 16\right)(t_c - t_a).$$

III.

Uebermangansaures Kali.

1. Reduction des Salzes zu Manganoxydul.

Die Wärmetönung bei der Reduction des übermangansauren Kalis lässt sich aus den schon mitgetheilten Grössen berechnen; diejenige bei der Zersetzung des Salzes in einer Chlorwasserstoff enthaltenden Lösung unter Abgabe von 5 Atomen Sauerstoff (welche wir mit $5 . Q$ bezeichnen wollen) ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$5 . Q = \begin{cases} -(2\,Mn\,O^2 H^2, O^6, 2\,K\,O\,H\,Aq) \\ +\,2\,(Mn\,O^2 H^2, 2\,H\,Cl\,Aq) + 2\,(K\,O\,H\,Aq, H\,Cl\,Aq). \end{cases} \quad (1)$$

Nun fanden wir oben für die Reduction des Salzes durch Zinnchlorür:

$$(Sn\,Cl^2 . H^4 Cl^4 Aq, \tfrac{1}{5} Mn^2 O^8 K^2 Aq) = 77345^c,$$

folglich ist

$$(Sn\,Cl^2 . H^4 Cl^4 Aq, O) + Q = 77345^c,$$

und da der ersten Reaction 65761° entspricht, so wird

$$Q = 11584^c.$$

Auch aus der oben für die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch übermangansaures Kali gefundenen Wärmetönung, 34930°, lässt sich Q berechnen, denn es ist

$$-(H^2 O, O) + Q = 34930^c;$$

da nun

$$(H^2O, O) = -23059^c$$

ist, so wird

$$Q = 11871^c.$$

Der Mittelwerth dieser beiden Bestimmungen von Q giebt:

$$(Mn^2O^8K^2Aq : 6\,HCl\,Aq) = 5 . 11727^c$$

für die Zersetzung des Salzes unter Abgabe von 5 Atomen Sauerstoff. Ist Schwefelsäure anstatt Chlorwasserstoffsäure zugegen, so wird die Reactionswärme, wegen der höheren Neutralisationswärme, um 5 . 2170° grösser, oder

$$(Mn^2O^8K^2Aq : 3\,SO^3Aq) = 5 . 13897^c.$$

Aus der Gleichung (1) findet man, da Q und die Neutralisationswärme des Manganoxyduls und des Kalis bekannt sind (vgl. Band I, Seite 418),

$$(2\,MnO^2H^2, O^5, 2\,KOH\,Aq) = 73400^c - 5 . 11727^c = 14765^c,$$

als diejenige Wärmetönung, welche der Bildung von übermangansaurem Kali in wässriger Lösung aus Manganoxydul, Sauerstoff und Kalihydratlösung entsprechen würde.

---

2. Reduction von übermangansaurem Kali zu Mangandioxyd.

Bei verschiedenen Oxydationen in wässriger Lösung durch übermangansaures Kali scheidet sich das Mangan als Dioxydhydrat aus. Um die Wärmetönung derartiger Processe berechnen zu können, wird es nothwendig, die Reactionswärme (MnO^2H^2, O) kennen zu lernen. Ich habe zur Bestimmung derselben 2 Wege eingeschlagen; erstens Messung der Wärmetönung bei der gegenseitigen Zersetzung von schwefelsaurem Manganoxydul und übermangansaurem Kali, wodurch dreifach schwefelsaures Kali und Mangandioxyd gebildet werden; zweitens die Bestimmung der Wärme bei der Reduction des in dieser Weise gebildeten Mangandioxyds durch Eisensulfat in säurehaltiger Lösung.

Erste Methode. Die Stärke der benutzten Lösungen war

$$Mn_2 O_8 K_2 Aq = 45316 \text{ Grm.}$$
$$Mn S O_4 Aq = 7351 \text{ „}$$

In jedem Versuche wurde $\frac{1}{24}$ Molecül des Sulfats verwendet; von übermangansaurem Kali wurde $\frac{1}{70}$ Molecül angewandt, also etwas mehr als $\frac{1}{3}$ Molecül auf jedes Molecül des Sulfats. Die Reaction ist die folgende:

$$Mn_2 O_8 K_2 + 3 Mn S O_4 = 5 Mn O_2 + K_2 S O_4 . 2 S O_3.$$

Die Bezeichnungen sind dieselben wie früher; da die Versuche aber mit einem anderen Behälter angestellt sind, so werden die Constanten in der Formel für die Berechnung von r etwas andere; es ist hier nämlich

$$r = (t_c - t_b)(b + 14) + (t_c - t_a) a,$$

und da 3 Molecüle Mangansulfat auf 1 Molecül übermangansaures Kali verbraucht werden, so wird

$$R = 3 . 24 . r.$$

$(Mn^2 O^8 K^2 Aq, 3 Mn S O^4 Aq)$

No.	1041	1042
a	300 Grm.	.300 Grm.
b	643 Grm.	643 Grm.
T	18,3°	18,3°
t_a	18,650	18,670
t_b	18,375	18,250
t_c	19,050	18,985
r	563^c	577^c
R	40536^c	41544^c

Der Mittelwerth ist 41040^c. Die thermische Reaction lässt sich folgendermassen zergliedern:

$$R = \begin{cases} -(2 Mn O^2 H^2, O^5, 2 K O H Aq) - 3 (Mn O^2 H^2, S O^3 Aq) \\ + 5 (Mn O^2 H^2, O) + (2 K O H Aq, 3 S O^3 Aq). \end{cases}$$

Alle Glieder der Gleichung, mit Ausnahme des gesuchten, sind bekannt; das letzte Glied ist die Summe der Neutralisationswärme des Kaliumsulfats und der Wärmetönung bei der Reaction von 2 Molecülen Schwefelsäure auf 1 Molecül Kaliumsulfat in

ässriger Lösung; letztere beträgt — 2220c (vgl. Band I, Seite 135), glich wird

$$(2\,KOH\,Aq, 3\,SO^3\,Aq) = 29070^c.$$

Durch Einführung der numerischen Daten in obige Formel hält man den gesuchten Werth:

$$(Mn\,O^2\,H^2, O) = 21235^c.$$

Zweite Methode. Für jeden Versuch wurde $\frac{1}{40}$ Molecül anganansulfat durch übermangansaures Kali niedergeschlagen, odurch

$$\frac{5}{3} \cdot \frac{1}{40} = \frac{1}{24} \text{ Mol. Mangandioxydhydrat}$$

ebildet wurde. Nach Aussüssen des Niederschlages wurde derlbe durch eine Lösung von Eisensulfat, die mit 1 Molecül chwefelsäure für jedes Molecül Sulfat versetzt war, reducirt und e Wärmetönung gemessen. Die Stärke der Sulfatlösung war

$$Fe\,S\,O_4 . S\,O_3\,Aq = 4282 \text{ Grm.},$$

ıd in jedem Versuche wurde 385,4 Grm. oder 0,09 Mol. verndet, so dass ein kleiner Ueberschuss vom Eisensalz zugegen ır. Der Process ist

$$Mn\,O_2 + 2\,Fe\,S\,O_4 + 2\,S\,O_3 = Mn\,S\,O_4 + Fe_2\,(S\,O_4)_3.$$

Die Versuche haben folgendes Resultat gegeben:

$$(Mn\,O^3\,H^2, 2\,Fe\,S\,O^4 . S\,O^3\,Aq)$$

No.	1043	1044
a	364,5 Grm.	364,5 Grm.
b	491 Grm.	491 Grm.
T	17,5°	17,5°
t_a	17,650	17,150
t_b	17,325	17,800
t_c	19,625	19,705
r	1868c	1881c
R	44832c	45144c

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R = [(t_c - t_b)\,(b + 8) + (t_c - t_a)\,a] \,.\, 24$$

d giebt als Mittelwerth $R = 44988^c$. Die Wärmetönung ist s den folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$R = \begin{cases} -(\mathrm{Mn\,O^2H^2,O}) - 2\,(\mathrm{Fe\,S\,O^4\,Aq\,,S\,O^3\,Aq}) \\ +(\mathrm{Mn\,O^2H^2,S\,O^3\,Aq}) + (2\,\mathrm{Fe\,S\,O^4\,Aq\,,O\,,S\,O^3\,Aq}). \end{cases}$$

Nun ist nach meinen Untersuchungen (Band I, Seite 135)

$$(\mathrm{Fe\,S\,O^4\,Aq\,,S\,O^3\,Aq}) = -896^c.$$

Hieraus und aus der ebenfalls bekannten Neutralisationswärme der Basen (vgl. Band I, Seite 418) findet man dann

$$(\mathrm{Mn\,O^2H^2,O}) = 21883^c,$$

während wir oben nach der ersten Methode den Werth 21235^c fanden. Die Wärmeentwicklung bei der Oxydation von Manganoxydulhydrat zu Mangandioxydhydrat ist demnach

$$(\mathrm{Mn\,O^2H^2,O}) = 21559^c.$$

Bei der für die Untersuchung gewählten Darstellung des Mangandioxyds kann dasselbe nur eine Spur von Alkali enthalten, was ohne zu berücksichtigenden Einfluss auf das Resultat ist.

Die Wärmetönung bei der Zersetzung des übermangansauren Kalis unter Abgabe von 3 Atomen Sauerstoff und Bildung von Mangandioxydhydrat und Kalihydrat lässt sich in folgender Weise berechnen:

$$2\,(\mathrm{Mn\,O^2H^2,O}) + (2\,\mathrm{Mn\,O^3H^2,O^3,2\,K\,O\,H\,Aq}) \\ = (2\,\mathrm{Mn\,O^2H^2,O^5,2\,K\,O\,H\,Aq}),$$

und aus den gefundenen Wärmetönungen der ersten und der letzten Reaction folgt dann

$$(2\,\mathrm{Mn\,O^3H^2,O^3,2\,K\,O\,H\,Aq}) = -28355^c,$$

d. h. Zersetzung einer Lösung von übermangansaurem Kali unter Bildung von Mangandioxyd und Kalilösung ist von einer Wärmeentwicklung von 28355^c begleitet. Für jedes der 3 Atome des abgetrennten Sauerstoffs beträgt demnach die Wärmeentwicklung 9452^c, während wir oben für die Zersetzung des Salzes unter Abgabe von 5 Atomen Sauerstoff eine Wärmeabsorption von 2953^c für jedes Atom Sauerstoff fanden.

IV.

Chromsäure.

Die Chromsäure giebt bei der Reduction die Hälfte ihres Sauerstoffs ab und bildet Chromoxyd. Um die dieser Reaction entsprechende Wärmetönung zu bestimmen, wurde Chromsäure in wässriger Lösung durch Zinnchlorür mit der für die Bildung der normalen Verbindungen nöthigen Menge Chlorwasserstoffsäure reducirt. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{10}$ Molecül Chromsäure mit 1000 Mol. Wasser pro Molecül und $\frac{1}{25}$ Mol. Zinnchlorür mit 600 Mol. Wasser pro Molecül angewendet. Da 2 Molecüle Chromsäure zur vollständigen Reduction 3 Molecüle Zinnchlorür gebrauchen, so ist ein kleiner Ueberschuss des letzteren Körpers zugegen. Alle Bezeichnungen sind dieselben wie früher. Die Formel für die Berechnung ist

$$R = [(t_c - t_b)(b + 8) + (t_c - t_a)a - 10] \,.\, 80.$$

$(2\,Cr\,O^3\,Aq\,,3\,Sn\,Cl^4\,H^2\,Aq)$

No.	1045	1046
a	432 Grm.	432 Grm.
b	450 Grm.	450 Grm.
T	18,0°	18,0°
t_a	18,165	18,080
t_b	18,235	18,180
t_c	21,300	21,225
r	2747^c	2742^c
R	219760^c	219360^c

Die Wärmetönung dieser Versuche, 219560^c, ist aus folgenden Theilen zusammengesetzt:

$$R = \begin{cases} -\,(Cr^2\,O^6\,H^6\,,O^3\,,Aq) \\ +\,3\,(Sn\,Cl^2\,Aq\,,O\,,H^2\,Cl^2\,Aq) + (Cr^2\,O^6\,H^6\,,6\,H\,Cl\,Aq). \end{cases}$$

Nach meinen Untersuchungen ist die Neutralisationswärme des Chromoxyds 41190^c, und wir fanden oben für die Oxydationswärme des Zinnchlorürs 65761^c pro Molecül, folglich wird

$$(Cr^2 O^6 H^6, O^3, Aq) = 18913^c,$$

d. h. wenn 1 Molecül Chromoxydhydrat unter Aufnahme von 3 Atomen Sauerstoff eine wässrige Lösung von Chromsäure bildet, so hat die Wärmetönung den Werth 18913^c.

Geschieht die Reduction von Chromsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure, wie es wohl meist der Fall ist, so ist die Wärmetönung:

$$(2\,Cr O^3 Aq : 3\,S O^3 Aq) = (Cr^2 O^6 H^6, 3\,S O^3 Aq) - (Cr^2 O^6 H^6, O^3 Aq),$$

und da die Neutralisationswärme des Chromoxyds für Schwefelsäure 49320^c beträgt, so wird

$$(2\,Cr O^3 Aq : 3\,S O^3 Aq) = 30407^c.$$

Wenn die Schwefelsäure weniger stark verdünnt ist und n Mol. $H_2 O$ enthält, so wird die Wärmetönung um $(S O^4 H^2 . n H^2 O, Aq)$ grösser als 30407^c; die Grösse dieser Verdünnungswärme der Schwefelsäure ist in einem Abschnitte des 3. Bandes enthalten.

Wird anstatt der Chromsäure eine Lösung von doppeltchromsaurem Kali benutzt, so wird die Wärmetönung um den Unterschied zwischen der Neutralisationswärme des schwefelsauren und des doppeltchromsauren Kalis, d. h. um 5022^c vermehrt, und folglich wird

$$(K^2 Cr^2 O^7 Aq, 4\,S O^3 Aq) = 35429^c.$$

Auch hier wächst selbstverständlich die Wärmetönung mit der Concentration der Schwefelsäure.

V.

Tabellarische Zusammenstellung der Reactionsconstanten.

Ausser den hier behandelten Körpern werden viele andere, wie Chlor, Brom, Jod, unterchlorige Säure, Jodsäure, schweflige Säure, Jodwasserstoffsäure u. s. w. als Oxydations- und Reductions-

mittel bei thermochemischen Untersuchungen auf nassem Wege benutzt. Die Wärmetönung, welche durch Benutzung eines dieser Körper hervorgebracht wird, ist leicht aus den Seite 397 ff. mitgetheilten Tabellen zu finden, doch habe ich in den folgenden Tabellen die Reactionsconstanten der am häufigsten benutzten Oxydations- und Reductionsmittel zusammengestellt.

a. Reactionsconstanten der Oxydationsmittel.

Reaction	Wärme-tönung	Disponible Sauerstoff-atome	Q Wärme-tönung für 1 Atom Sauerstoff
$(Cl^2, H^2, Aq) - (H^2, O)$	+ 10273°	1	10273°
$(Br^2, H^2, Aq) - (H^2, O)$	− 11605	1	− 11605
$(Br^2 Aq, H^2) - (H^2, O)$	− 12683	1	− 12683
$(J^2, H^2, Aq) - (H^2, O)$	− 42015	1	− 42015
$(Cl, H, Aq) - (Cl, O, H, Aq)$	+ 9381	1	+ 9381
$(Mn^2 O^8 K^2 Aq : 6 N O^3 H Aq)$	+ 58635	5	+ 11727
$(Mn^2 O^8 K^2 Aq : 3 S O^4 H^2 Aq)$	+ 69485	5	+ 13897
$(Mn^2 O^8 K^2 Aq : 2 N O^3 H Aq)$	+ 55895	3	+ 18632
$(Mn^2 O^8 K^2 Aq : S O^4 H^2 Aq)$	+ 59647	3	+ 19882
$(Mn O^3 H^2 : S O^4 H^2 Aq)$	+ 4921	1	+ 4921
$(2 Cr O^3 Aq : 3 S O^3 H^2 Aq)$	+ 30407	3	+ 10136
$-(2 Mn O^2 H^2, O^5, 2 K O H Aq)$	− 14765	5	− 2953
$-(2 Mn O^3 H^2, O^3, 2 K O H Aq)$	+ 28355	3	+ 9452
$-(Mn O^2 H^2, O)$	− 21559	1	− 21559
$-(Cr^2 O^6 H^6, O^3, Aq)$	− 18913	3	− 6304
$-(H^2 O, O, Aq)$	+ 23059	1	+ 23059
$-(J H Aq, O^3)$	− 42626	3	− 14209

Die Bedeutung und Anwendung dieser Zahlen ist die folgende. Wenn ein Körper durch eins der besprochenen Oxydationsmittel oxydirt wird, so wird die Wärmetönung, welche diesen Process begleitet, für jedes Sauerstoffatom um den für das fragliche Oxydationsmittel mit Q bezeichneten Werth grösser als diejenige, welche bei der direkten Oxydation durch freien Sauerstoff resultiren würde. Bringt der durch ein Oxydationsmittel bewirkte Process

R Wärmeeinheiten für jedes Atom Sauerstoff hervor, so ist $R - Q$ diejenige Wärmemenge, welche der Oxydation durch freien Sauerstoff entsprechen würde. Wenn z. B. eine Lösung von schwefliger Säure durch Chlor oxydirt wird, und die Wärmetönung des Processes

$$R = (SO^2 Aq, Cl^2) = 73907^c$$

beträgt, so wird die Wärmetönung für die direkte Oxydation

$$R - Q = (SO^2 Aq, O) = 73907 - 10273^c$$

sein. Die Wärmetönung des Processes ist hier um 10273^c höher als diejenige der direkten Oxydation, während sie bei der Benutzung von Brom anstatt Chlor um 11605 kleiner als die direkte Oxydationswärme ausfallen würde.

Die Reactionsconstanten sind für dieselbe Sauerstoffmenge ungleich gross; derselbe Körper giebt demnach, je nach dem benutzten Oxydationsmittel, eine verschiedene Wärmetönung bei der Oxydation. Am grössten wird dieselbe bei der Benutzung von Wasserstoffhyperoxyd, nämlich um 23059^c grösser als diejenige der direkten Oxydation; dann folgt übermangansaures Kali, wenn es in saurer Flüssigkeit unter Bildung von Hyperoxyd oder von Oxydulsalzen wirkt u. s. w. Man darf aber nicht aus der Grösse der Reactionsconstanten den Schluss ziehen, dass diejenigen Mittel, welche den grössten Werth zeigen, auch die geeignetsten Oxydationsmittel sind. Es giebt in dieser Beziehung keine solche Regel, wenigstens nicht für die Temperaturen und die Verdünnungsgrade solcher Lösungen, wie sie bei thermochemischen Messungen benutzt werden müssen. Man muss deshalb, je nach der Natur des zu oxydirenden Körpers, bald dieses, bald jenes Mittel wählen, am besten ein solches, welches eine schnelle Wirkung zu Wege bringt.

Selbstverständlich muss man stets bei solchen Processen darauf Acht haben, ob die durch den Process entstandenen Körper auf einander reagiren oder nicht; im ersteren Falle ist die Wärmetönung dieser secundären Reaction zu berücksichtigen. Wenn z. B. Chlor auf eine Lösung von schwefligsaurem Natron oxydirend wirkt, so bildet sich in erster Linie schwefelsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure; die Wärmetönung entspricht aber nicht genau dieser Reaction, denn die gebildete Chlorwasser-

stoffsäure reagirt auf das entstandene schwefelsaure Natron, und bei dieser Reaction findet eine Wärmeabsorption statt. Die vollständige Reactionsformel ist in diesem Falle

$$(Na^2 S O^3 Aq, Cl^2) = \begin{cases} (Na^2 S O^3 Aq, O) + 10273^c \\ + (Na^2 S O^4 Aq, 2 H Cl Aq). \end{cases}$$

Wollte man das letzte Glied, welches -2494^c beträgt, unbeachtet lassen, so würde ein bedeutender Fehler in der Bestimmung der wahren Oxydationswärme $(Na^2 S O^3 Aq, O)$ gemacht werden.

b. Reactionsconstanten der Reductionsmittel.

Reaction	Q	
$(S O^2 Aq, Cl^2)$	73907^c	für 1 Molecül Chlor
$(Fe^2 Cl^8 H^4 Aq, Cl^2)$	55542	
$(2 Fe S O^4 Aq, Cl^2)$	48873	
$(Sn Cl^6 H^4 Aq, Cl^2)$	76034	
$(S O^2 Aq, O)$	63634^c	für 1 Atom Sauerstoff
$(Fe Cl^8 H^4 Aq, O)$	45269	
$(2 Fe S O^4 Aq, O, S O^3 Aq)$	38599	
$(Sn Cl^6 H^4 Aq, O)$	65761	

Die Benutzung dieser Werthe ist dieselbe wie diejenige der vorhergehenden. Wenn z. B. eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul durch wässrige schweflige Säure reducirt wird und die Wärmetönung des Processes 15640^c beträgt, so ist $Q - 15640^c$ diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 Atom Sauerstoff vom Quecksilberoxydul des salpetersauren Salzes abzuspalten; man hat also

$$(Hg^2, O, n N O^3 H Aq) = 47994^c.$$

Wir haben in den Untersuchungen über die Verbindungen der Metalloide mehrere Anwendungen dieser Grössen machen können.

Rückblick auf die Affinitätsphänomene der Metalloide.

I.

Theoretische Betrachtungen über die Dynamik der chemischen Processe.

Zweifellos ist das Bestreben der Materie nach stabilen Gleichgewichtslagen die Hauptursache der chemischen Erscheinungen. Wie die allgemeine Anziehung der körperlichen Theilchen ein Streben nach gegenseitiger Annäherung ihrer Schwerpunkte bedingt und die Erscheinungen des Drucks, der Bewegung und anderer Aenderungen der Gleichgewichtslagen hervorrufen kann, so bewirkt die ungleiche Anziehung zwischen den Atomen der auf einander reagirenden Molecüle ein Streben nach Umlagerungen der Atome, welches unter günstigen Umständen durch die Bildung neuer Molecüle befriedigt wird. Grade wie durch die Annäherung der Schwerpunkte eines isolirten Systems von Körpern eine Arbeitsmenge erzeugt wird, die als Bewegung oder Wärme oder in anderer Form auftritt, so wird auch durch Befriedigung der ungleichen Anziehungen der Atome, wodurch dieselben in stabilere Gleichgewichtslagen eintreten, eine Arbeitsmenge entwickelt, die gewöhnlich als entbundene Wärme zur Beobachtung kommt. Die alltägliche chemische Erfahrung zeigt zahllose Beispiele der Wärmeentwicklung chemischer Reactionen.

Als erste Ursache der chemischen Erscheinungen haben wir also das Streben der Atome nach stabilen Gleich-

gewichtsstellungen zu betrachten; indessen können verschiedene Umstände sich der Befriedigung dieses Bestrebens entgegen stellen und das Eintreten der chemischen Reaction verhindern. So wissen wir, dass feste Körper nur selten auf einander chemisch reagiren, erkennen aber auch gleichzeitig, dass die geringe Beweglichkeit der Theile dieser Körper, welche eine gegenseitige Annäherung der verschiedenen Molecüle unmöglich macht, oft die wahre Ursache ist, die das Eintreten der Reaction verhindert, und ist alsdann eine Aenderung des Aggregatzustandes durch Wärme oder ein Lösungsmittel hinreichend, um die Reaction vor sich gehen zu lassen. Oft sind dagegen die Körper als Flüssigkeiten oder als Gase zugegen, in welchen Zuständen die Molecüle sich vollständig mischen lassen; aber eine Reaction zwischen denselben findet dennoch nicht statt, obgleich dieselbe, einmal eingeleitet, sich unter energischer Befriedigung der Atomenanziehungen, d. h. unter starker Wärmeentwicklung, vollziehen würde. Mischungen von Wasserstoff und Sauerstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff u. s. w. zeigen bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung auf einander; ein Funken oder eine andere partielle Erhöhung der Temperatur der Mischung genügt aber, um das plötzliche Eintreten der Reaction zu bewirken. Die wahre Ursache dieser Erscheinungen mag wohl noch lange unbekannt bleiben, aber dieselben erinnern an den allgemeinen Widerstand der Reibung, an das Beharren der Rotationsaxe und andere, die freie Bewegung hindernde Umstände. Jedenfalls kann man es als eine allgemeine Thatsache betrachten, dass sich dem Eintreten mancher chemischen Reactionen ein Widerstand entgegenstellt, der durch äussere Energie überwunden werden muss; solche Processe müssen demnach durch äussere Energie eingeleitet werden, vollziehen sich aber alsdann unter Energieentwicklung.

Dem Streben der Atome nach stabileren Gleichgewichtslagen stellt sich somit ein Beharrungsbestreben der Molecüle entgegen; deshalb können oft Verbindungen sich leichter bilden, wenn die fraglichen Atome in statu nascendi zusammentreffen, als wenn sie als Molecüle auf einander reagiren und das Beharrungsbestreben der Molecüle überwinden müssen. Letzteres lässt sich gewöhnlich durch eine Erhöhung der Temperatur schwächen resp. beseitigen, und deshalb dient eine Erwärmung

der für die chemische Reaction bestimmten Körper sehr häufig als Mittel zur Einleitung der Reaction; hat die letztere einmal begonnen, so wird sie sich ohne fernere Hülfe vollziehen können, wenn die Wärmeentwicklung der Reaction so gross ist, dass die reagirenden Körper auf der für die Reaction geeigneten Temperatur erhalten werden.

Wie eine geringere Erwärmung das Beharrungsbestreben der Molecüle vermindert und eine Reaction zwischen denselben erleichtert, so kann eine hinlänglich starke Temperaturerhöhung eine Spaltung des Molecüls verursachen, d. h. der Körper kann bei dieser Temperatur nicht bestehen und zerfällt in einfachere Verbindungen oder in elementare Molecüle, obgleich die Atome im Molecül des Körpers durch starke Affinitäten mit einander verknüpft waren. So wird das Schwefeltrioxyd bei höherer Temperatur in Schwefeldioxyd und Sauerstoff gespaltet, obgleich diese Bestandtheile sich bei etwas niedrigerer Temperatur unter recht beträchtlicher Wärmeentwicklung mit einander verbinden, und ebenso ist dies der Fall mit dem Quecksilberoxyd, dessen Bestandtheile sich unter Wärmeentwicklung verbinden, während die Verbindung bei etwas höherer Temperatur wieder in die ursprünglichen Bestandtheile zerlegt wird.

Oft liegt sogar wahrscheinlich die Temperatur, bei welcher ein Körper zersetzt wird, niedriger als diejenige, bei welcher die Bestandtheile desselben sich zu verbinden im Stande wären, und der Körper lässt sich alsdann nicht direkt aus seinen Bestandtheilen darstellen, trotzdem dass die Bildung desselben unter Wärmeentwicklung stattfinden würde; dieses ist z. B. der Fall mit dem Jodsäureanhydrid, welches durch Erwärmung in Jod und Sauerstoff gespalten wird, obgleich die Bestandtheile eine beträchtliche Wärmeentwicklung bei ihrer Verbindung hervorrufen würden; die Affinität zwischen Jod und Sauerstoff ist demnach beträchtlich, die Vereinigung der beiden Körper lässt sich aber nicht direkt durchführen, weil dieselben bei niedriger Temperatur nicht auf einander reagiren, und weil das eventuelle Produkt, das Jodsäureanhydrid, schon bei verhältnissmässig niedrigerer Temperatur zersetzt wird.

Die direkte Bildung einer Verbindung ist demnach nur möglich, erstens, wenn dieselbe bei einer Temperatur statt-

finden kann, bei welcher die Verbindung nicht oder nur in geringem Grade zersetzt wird, und ferner, wenn die Bestandtheile der Verbindung eine wahre Affinität zu einander darbieten, d. h. wenn durch Austausch von Atomen der ursprünglichen Molecüle andere Molecüle mit summarisch stabileren Gleichgewichtslagen entstehen können.

Gewöhnlich wird eine solche Befriedigung der Affinitäten durch eine Wärmeentwicklung sich kundgeben; indessen ist die Wärmetönung der Reaction oft kein zuverlässiger Ausdruck für die Grösse der befriedigten Affinitäten. Oft sind die Bestandtheile nicht in dem Zustande, in welchem sie in der Verbindung enthalten sein sollen, und ein beträchtlicher äusserer Energieaufwand muss verwendet werden, um die Bestandtheile in den zur Verbindung geeigneten Zustand zu versetzen. Oft genügt doch eine Aenderung des Aggregatzustandes, und der Energieaufwand ist dann nur ein geringerer, aber in andern Fällen ist die durch äussere Energie zu bewirkende Aenderung im Bau der Körper weit umfassender, wie der alsdann nöthige starke Energieaufwand zeigt, während doch die wahre Natur der Aenderung unbekannt bleibt. In dieser Beziehung steht der Kohlenstoff vorne an; gegen keinen anderen Körper zeigt derselbe Affinität oder Verbindungsfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, sondern es ist eine starke Erhöhung der letztern nothwendig, um durch unbekannte, Energie bindende, Aenderungen im Bau des Molecüls die Atome für die Reaction auf andere Körper zu disponiren (vgl. weiter unten).

Wie bei der Reaction der elementaren Molecüle das Streben der Atome nach stabilen Gleichgewichtslagen, d. h. nach stärkerer Befriedigung der Affinität, Verbindungen aus ihren Bestandtheilen unter Wärmeentwicklung entstehen lässt, so ist es auch in den Reactionen, wo zusammengesetztere Molecüle auf einander wirken, und wo Verbindungen zersetzt und neue gebildet werden; auch hier ist es das Streben der Atome oder Atomgruppen durch Umsetzungen eine stärkere Befriedigung der Affinitäten hervorzubringen, und der chemische Process verläuft auch hier wie dort unter Entwicklung von Energie oder Wärme; nur wenn die eventuellen Produkte der Reaction nicht bei der Temperatur derselben fortbestehen können, kann eine Spaltung der

Produkte unter Energieaufnahme stattfinden, die sogar die Grösse der Energieentwicklung der ursprünglichen, reinen Reaction überschreiten kann, und dadurch das summarische Resultat der Reaction zu einer Energiebindung oder Wärmeabsorption gestalten kann. Auch wenn einer oder mehrere der reagirenden Körper eine äussere Energiemenge in Anspruch nehmen, um in den reactionsfähigen Zustand versetzt zu werden, kann der chemische Process unter einer summarischen Wärmeabsorption verlaufen, indem die durch Disponirung der Körper gebundene äussere Energie die durch die wahre chemische Reaction entbundene überwiegt. So wird z. B. das Ammoniumcarbonat von Essigsäure unter Wärmeabsorption zersetzt, indem die geringe Wärmeentwicklung der Verdrängung der Kohlensäure durch Essigsäure von der Lösungswärme des Carbonats und der Vergasungswärme der Kohlensäure weit überwogen wird; und ebenso wird die Kohlensäure oder der Wasserdampf unter beträchtlicher Wärmeabsorption vom Kohlenstoff zersetzt, indem die Wärmemenge, welche dieser Körper verbraucht, um in den reactionsfähigen Zustand versetzt zu werden, die eigentliche Reactionswärme weit übersteigt. Während aber im ersten Falle die Wärmeabsorption hauptsächlich ihren Ursprung darin hat, dass die ausgeschiedene Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht als flüssiger Körper existiren kann, und durch Vergasung eine Wärmemenge in sich aufnimmt, welche eine wahrnehmbare Erniedrigung der Temperatur bewirkt, beobachtet man bei der Zersetzung der Kohlensäure oder des Wasserdampfes durch Kohlenstoff die Temperaturerniedrigung nicht, weil sie durch die Wärmezufuhr, welche zur Erhaltung der für die Reaction erforderlichen hohen Temperenz nöthig ist, verdeckt wird.

Der fundamentale chemische Process ist aber stets eine Befriedigung der stärkeren Affinitäten und führt zweifellos zu einer Energieentbindung, d. h. der Process wird von einer Wärmeentwicklung begleitet; aber die Versetzung der Körper in den reactionsfähigen Zustand, so wie secundäre Wirkungen der Reactionstemperatur auf die primären Produkte können eine äussere Energie in Anspruch nehmen, welche die totale Wärmetönung des Processes so vermindern kann, dass derselbe faktisch von einer Wärmeabsorption begleitet ist.

Während das Streben der Atome nach stabileren Gleichgewichts-

lagen zu einem Maximum der Energieentbindung führen würde, wirkt das Beharrungsvermögen der Molecüle in entgegengesetzter Richtung; es ist ein Streben, die Umlagerung der Atome auf ein Minimum zu reduciren, wodurch auch ein Minimum von Energieentbindung entsteht. In dem Grade, wie das Beharrungsbestreben der Molecüle durch Temperaturerhöhung oder durch andere Mittel vermindert wird, schreitet auch die Art der Zersetzung unter wachsender Energieentbindung vorwärts. Die tägliche chemische Erfahrung weist viele Beispiele dieser Art auf. So scheidet Chlor bei niedriger Temperatur nicht Kohlenstoff aus dem Methan ab, obgleich eine solche Zersetzung auf 1 Molecül Chlor eine Wärmeentwicklung von 33125^c geben würde, sondern es bildet sich Methylchlorid unter einer Wärmeentwicklung von etwa 22000^c, aber bei höherer Temperatur findet die erstere umfangreichere Zersetzung statt. Ferner wird bei niedrigerer Temperatur das Quecksilberoxyd nicht unter Sauerstoffentwicklung vom Chlor zersetzt, welche Zersetzung einer Wärmeentwicklung von 32500^c auf 1 Molecül Chlor entsprechen würde, sondern es bildet sich Chloroxydul unter einer Wärmeentwicklung von 7280^c; bei höherer Temperatur wird dagegen die erstgenannte Zersetzung eintreten.

Dieses entgegengesetzte Streben der Atome und der Molecüle, ersteres in zersetzender, letzteres in erhaltender Richtung, bietet uns ein Mittel von allgemeiner Anwendbarkeit zur Darstellung von Verbindungen, deren direkte Bildung von einer Wärmeabsorption begleitet sein würde, und die deshalb auch nicht direkt darstellbar sind. Die Methode zur Darstellung einer solchen Verbindung, *A B*, besteht nämlich darin, dass man den einen Bestandtheil, *A*, der zu bildenden Verbindung auf eine Verbindung des anderen Bestandtheils reagiren lässt und diese Verbindung, *B C*, so wählt, dass *A* gegen *C* eine hinlänglich starke Affinität besitzt, um nicht allein die Affinität zwischen *B* und *C* überwinden zu können, sondern gleichzeitig die zur Vereinigung von *A* mit *B* nöthige Energiemenge liefert. So bildet sich Chloroxydul aus Chlor und Quecksilberoxyd, Chlorstickstoff aus Chlor und Ammoniak u. s. w. Einmal gebildet, können solche Körper, deren Bestandtheile negative Affinität zeigen, oft eine beträchtliche Stabilität darbieten; es ist wieder die Wirkung

des Beharrungsbestrebens der Molecüle; durch äussere Einwirkungen, wie Erwärmung, Erschütterung, Lichteinwirkung u. s. s. werden sie alle unter Wärmeentwicklung zersetzt; die Atome der Molecüle haben labile Gleichgewichtslagen, und eine geringere Störung des Gleichgewichts bewirkt leicht eine radicale Umlagerung oder anderweitige Gruppirung der Atome.

Das Eintreten einer chemischen Reaction zwischen bestimmten Körpern, so wie die Art der Produkte derselben und die Umstände, unter welchen die Reaction sich vollzieht, sind nach dem Entwickelten wesentlich von den folgenden Einflüssen abhängig:

1. das Streben der Atome nach stabilen Gleichgewichtsstellungen, d. h. nach Befriedigung der stärkeren Affinitäten;
2. das Beharrungsbestreben der Molecüle, welches sich als ein Widerstand gegen eine Aenderung im Bau derselben ausprägt;
3. die Reactionsfähigkeit der Körper bei der gegebenen Temperatur, und
4. die Stabilität der supponirten Produkte bei der durch die Reaction hervorgerufenen Temperatur.

Die chemischen Processe zwischen den Metalloiden bieten ein sehr geeignetes Material zur Beleuchtung der dynamisch-chemischen Grundsätze, und wir haben schon oft die einzelnen Abschnitte dieses Bandes mit allgemeinen Betrachtungen dieser Art abgeschlossen; in dem folgenden letzten Abschnitte desselben werden wir nun die Reactionen zwischen den Metalloiden und ihren Verbindungen in etwas allgemeinerer Form, als es die vorangehenden Specialuntersuchungen erlaubten, nach den Grundsätzen der chemischen Dynamik zu erklären suchen.

II.

Anwendung der dynamisch-chemischen Grundprincipien auf die Affinitätsphänomene der Metalloide.

---

1. Sauerstoff.

Der Sauerstoff verbindet sich direkt mit den meisten Metalloiden und zwar unter Wärmeentwicklung; nur Chlor, Brom, Jod (Fluor) und Stickstoff bilden eine Ausnahme. Die direkte Vereinigung der Elemente mit Sauerstoff findet aber nicht oder wenigstens nur in sehr beschränktem Grade bei gewöhnlicher Temperatur statt, sondern es ist oft eine beträchtliche Erhöhung derselben nöthig; aber der einmal eingeleitete Process schreitet gewöhnlich ohne fremde Hülfe vorwärts, indem durch die starke Wärmeentwicklung des Processes die Temperatur auf der erforderlichen Höhe erhalten wird. Da wo dasselbe Element mehrere Oxydationsstufen aufzuweisen hat, giebt meistens das erste Sauerstoffatom, welches sich mit dem Körper verbindet, eine grössere Wärmeentwicklung als die folgenden; so bildet sich Schwefeldioxyd unter Entbindung von 37660^c für jedes Sauerstoffatom, verbindet sich aber mit dem dritten Sauerstoffatom zu Schwefeltrioxyd unter Wärmeabgabe von 22140^c, wenn Bestandtheile und Produkte im gasförmigen Zustand angenommen werden; ebenso giebt Arsen für jedes arsenige Säure bildende Sauerstoffatom 51560^c, für jedes der folgenden nur 32350^c. Kohlenstoff und Stickstoff bilden aber eine Ausnahme, da sie mit dem zweiten Sauerstoffatom eine beträchtlich höhere Wärmetönung als mit dem ersten geben (vgl. Seite 303); die Ursache ist hier höchst wahrscheinlich, wie schon erwähnt, die, dass eine beträchtliche Energiemenge nöthig ist, um die beiden Körper in den reactionsfähigen Zustand zu versetzen.

Bezüglich der Grösse der Wärmeentwicklung steht die Gruppe Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth obenan; so giebt das Phosphorpentaoxyd 73980^c, das Arsentrioxyd 51560^c für jedes Sauerstoffatom. Ebenfalls zeigen Wasserstoff und Kohlenstoff eine beträchtliche Oxydationswärme; so giebt das zweite Atom Sauerstoff,

welches der Kohlenstoff aufnimmt, eine Wärmemenge von 67960ᶜ; aber für den Rest der Metalloide (doch mit Ausnahme der hier nicht untersuchten: Bor und Silicium) ist die Oxydationswärme beträchtlich geringer.

Unter den Körpern, die sich nicht direkt mit Sauerstoff verbinden, besitzt Jod eine namhafte Affinität zu demselben; die Wärmeentwicklung bei der Bildung des Anhydrids, $J_2 O_5$, beträgt 44860ᶜ. Wenn demungeachtet keine direkte Vereinigung der beiden Körper stattfindet, so ist die Ursache sehr wahrscheinlich die schon Seite 470 besprochene, nämlich, dass die Vereinigung dieser Körper, sowie diejenige des Sauerstoffs mit den übrigen Metalloiden erst bei erhöhter Temperatur stattfinden würde, dass aber bei derselben die Stabilität der Verbindung vernichtet ist. Die Darstellung dieser Verbindungen muss deshalb bei niedriger Temperatur durchgeführt werden, und so bildet sich Jodsäure durch Oxydation von Jod mit concentrirter Salpetersäure, durch Einwirkung einer Kalilösung oder durch Zersetzung der Chlorsäure oder chlorsaurem Salze mit Jod; im letzten Falle wird das Chlor aus der Verbindung durch Jod unter beträchtlicher Wärmeentwicklung verdrängt; sie beträgt für jedes Molecül Jod 57260ᶜ.

Um Chlor und Brom mit Sauerstoff zu verbinden, obgleich sie keine positive Affinität zu demselben zeigen, benutzt man die Seite 473 besprochene Methode, die auf das Beharrungsbestreben der Molecüle gegründet ist und zu einem Minimum der Energieentbindung führt. Man lässt nämlich Chlor auf Kalilösung reagiren, wodurch dieselbe unter Wärmeentwicklung zersetzt wird; die starke Affinität des Chlors zum Kalium ist die hauptsächlichste Quelle der zur Zersetzung des Kalihydrats und zur Vereinigung von Chlor und Sauerstoff nöthigen Energie (vgl. Seite 124 ff.); ähnlich ist die Wirkung von Brom auf Kalilösung, nur dass hier die Reaction wegen der geringeren Affinität des Broms zum Kalium mit schwächerer Wärmeentwicklung stattfindet (vgl. Seite 149 ff.).

Stickstoff und Sauerstoff können sich nicht direkt mit einander verbinden; auch lassen sie sich nicht in derselben Weise wie Chlor und Säuerstoff indirekt mit einander in Verbindung bringen; dagegen kann durch Aufnahme der durch elektrische

Entladung zugeführten Energie eine partielle Vereinigung stattfinden. Eine rein chemische Synthese der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs wäre wohl nur durch die successive Bildung von Stickstoffbor, Ammoniak und Salpetersäure möglich, denn das Stickstoffbor ist bekanntlich direkt aus den Bestandtheilen darstellbar.

Zur Darstellung von Sauerstoff benutzt man verschiedene Processe, wie die Zersetzung des Mangandioxyds durch Schwefelsäure, des Kaliumchlorats durch Temperaturerhöhung und der unterchlorigen Salze durch Kobaltoxyd. Alle diese Processe verlaufen unter Wärmeentwicklung.

Die Zersetzung von Mangandioxyd durch Schwefelsäure in wässriger Lösung giebt eine Wärmeentwicklung von 4920° (vgl. Seite 465); dieser Werth wird bei Berechnungen über Wärmetönungen bei Oxydationen durch Anwendung dieser Mischung gebraucht; soll aber der Sauerstoff gasförmig entwickelt werden, dann ist die Anwendung von concentrirter Schwefelsäure nothwendig; die entsprechende Wärmeentwicklung folgt aus der Formel

$$(MnO^2, SO^4H^2) + (MnSO^4.H^2O, Aq) = (SO^4H^2, Aq) + (MnO^2, SO^4H^2Aq)$$
$$x \quad + \quad 7800^c \quad = \quad 17860^c \quad + \quad 4920^c$$

und man findet dann für x oder die gesuchte Wärmeentwicklung der Zersetzung von Mangandioxyd durch concentrirte Schwefelsäure 14980° für jedes Sauerstoffatom.

Die Spaltung des Kaliumchlorats in Kaliumchlorid und Sauerstoff durch Erhitzung ist ebenfalls ein Energie entbindender Process, die Wärmeentwicklung beträgt 9750° für jedes zersetzte Molecül $KClO_3$ (vgl. Seite 142). Wenn das Salz ganz trocken und fein gepulvert mit ebenfalls trocknem Eisenoxyd erwärmt wird, so findet eine so schnelle Zersetzung statt, dass die ganze Masse durch die stattfindende Wärmeentwicklung glühend wird; bei langsamerer Zersetzung ist aber die Wärmeentbindung nicht hinlänglich, um die Abkühlung des Gefässes auszugleichen, und ist deshalb eine fortwährende schwache Erwärmung nothwendig.

Auch die Zersetzung des Chlorkalks oder des unterchlorigsauren Natrons durch Kobaltchlorür findet unter Wärmeentwicklung statt; letzterer Körper bildet bekanntlich nur

einen zeitweiligen Träger für den abgegebenen Sauerstoff, bevor dieser in den gasförmigen Zustand versetzt wird. Die Wärmeentwicklung ist demnach

$$(Na, Cl, Aq) - (Na, O, Cl, Aq) = 96510^c - 83360 = 13150^c$$

für jedes entbundene Sauerstoffatom.

Die Stabilität der Sauerstoffverbindungen ist bei höherer Temperatur sehr verschieden. Sämmtliche höhere Oxyde der Metalloide, mit Ausnahme der Phosphorsäure und der Kohlensäure (von den nicht untersuchten auch Borsäure und Kieselsäure), werden durch Erwärmung theilweise oder total zersetzt; so giebt Jodsäure Jod, Schwefeltrioxyd giebt Dioxyd, Arsenpentoxyd das Trioxyd u. s. w. Die Wärmeabsorption überschreitet in diesen Processen nicht 32560^c für jedes ausgeschiedene Sauerstoffatom, welche Grösse der Zersetzung des Arsenpentoxyds entspricht. Für die Spaltung der dampfförmigen Schwefelsäure in Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasserdampf beträgt die Wärmeabsorption etwa 53000^c. Dagegen würde eine Spaltung der Phosphorsäure oder der Kohlensäure eine Wärmeaufnahme von etwa 75000^c und 68000^c für jedes Sauerstoffatom verlangen, und diese Verbindungen werden nicht, oder wenigstens erst bei Temperaturen, die schwer erreichbar sind, zu niederen Oxydationsstufen reducirt. Wie man erwarten konnte, steigt die Stabilität der Sauerstoffverbindungen mit der Bildungswärme derselben, ohne dass jedoch eine Proportionalität zwischen denselben besteht. Die niederen Oxyde der Metalloide zeigen durchschnittlich grössere Stabilität als die höheren. Zwar werden die Oxyde von Chlor, Brom, Jod und Stickstoff durch Temperaturerhöhung zersetzt, aber die Bildungswärme derselben ist auch entweder negativ oder gering, denn das Maximum der Bildungswärme findet man bei der Jodsäure mit 9000^c für jedes Atom Sauerstoff. Die niederen Oxyde der übrigen Metalloide werden dagegen gar nicht oder erst bei sehr hohen Temperaturen zersetzt; dafür ist denn auch die Bildungswärme derselben beträchtlich, bis zu etwa 75000^c auf 1 Atom Sauerstoff; die geringste Bildungswärme haben hier die Dioxyde des Selens und des Schwefels, resp. 28000 und 35500^c für jedes Sauerstoffatom; dies dürften aber auch diejenigen Oxyde sein, welche von den besprochenen die geringste Stabilität bei höherer Temperatur darbieten. Ein Blick auf die Oxyde der Metalle, deren Bildungs-

wärme im dritten Bande dieses Werkes enthalten ist, zeigt, dass auch hier Zersetzung durch Temperaturerhöhung nur dann stattfindet, wenn die zur Zersetzung nöthige Wärmezufuhr nicht etwa 43000^c für jedes Sauerstoffatom überschreitet; ausser einigen höheren Oxyden, die partiell zersetzt werden, erleiden nur die Oxyde der edlen Metalle und des Quecksilbers eine Zersetzung durch Wärme; die Oxyde des letzteren Metalls zeigen eine Bildungswärme von 42200^c und 30660^c resp. für das Oxydul und das Oxyd. Man darf also wohl daraus folgern, dass Sauerstoffverbindungen nur dann durch Temperaturerhöhungen, wie sie gewöhnlich erreichbar sind, zerfallen, wenn die Zersetzung eine Energieaufnahme erfordert, die 40—50000^c für jedes abzutrennende Sauerstoffatom nicht überschreitet.

---

2. Wasserstoff.

Wasserstoff zeigt nur eine geringe Affinität zu den meisten Elementen, und die Verbindungen desselben können deshalb nur ausnahmsweise direkt dargestellt werden. Unter den Metalloiden verbinden sich Sauerstoff, Chlor und Brom direkt mit Wasserstoff; möglicherweise lässt sich auch Schwefelwasserstoff unter günstigen Umständen direkt darstellen, aber die Bildung der übrigen Verbindungen muss auf Umwegen bewerkstelligt werden. Eine negative Affinität hat Wasserstoff nur für Jod, und dadurch ist der Mangel an Verbindungsvermögen bei diesem Körper erklärt; positiv ist aber die Affinität des Stickstoffs und des Kohlenstoffs, obgleich diese Körper sich nicht direkt mit Wasserstoff verbinden; hier liegt aber die Ursache darin, dass die Bildung der Verbindungen eine höhere Temperatur als die Zersetzungstemperatur erfordert; eine sporadische Bildung von Acetylen, C_2H_2, findet bekanntlich durch die Wirkung des elektrischen Stromes statt, der die zur Bildung der Verbindung nöthige Energie liefert.

Die Darstellung der Wasserstoffverbindungen besteht gewöhnlich in einer doppelten Zersetzung zwischen einer Wasserstoffverbindung und einer Verbindung des fraglichen Me-

talloids; so bildet sich Chlorwasserstoff aus Schwefelsäure (SO_4H_2) und Chlornatrium; Brom- und Jodwasserstoff aus Wasser und Brom- oder Jodphosphor, Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff aus Chlorwasserstoff und einem Schwefel-, Selen- oder Tellurmetall; ebenso Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff aus Chlorwasserstoff und einer Metallverbindung des fraglichen Metalloids; Ammoniak aus Wasser (Kalihydrat) und Stickstoffbor, sowie Kohlenwasserstoff aus Schwefelwasserstoff und Kohlenstoffsulfid unter Mitwirkung von Kupfer; die beiden letzten Processe haben nur theoretisches Interesse als synthetische Methoden, denn faktisch werden Ammoniak und Kohlenwasserstoff stets durch Zersetzung von organischen Körpern hergestellt. Die besprochenen Processe vollziehen sich alle unter Wärmeentwicklung und bei niedriger Temperatur, so dass keine Zersetzung der sich bildenden Wasserstoffverbindungen eintritt. Ueber die Ursache, dass Brom- und Jodwasserstoff nicht nach der für Chlorwasserstoff üblichen Methode dargestellt werden können, siehe unten Seite 486.

Die Stabilität der Wasserstoffverbindungen ist meistens, wegen der geringen Bildungswärme derselben, ebenfalls nur gering; sie werden in höherer Temperatur zersetzt, nur Wasser, Chlorwasserstoff und Methan, deren Bildungswärme auch die höchste ist, zeigen Beständigkeit bei den gewöhnlich erreichbaren Temperaturen.

Durch Sauerstoff werden die Wasserstoffverbindungen alle zersetzt, und bei beschränkter Sauerstoffmenge wird stets der Wasserstoff oxydirt, während der andere Bestandtheil ausgeschieden wird; so bildet sich Chlor aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff. Die Oxydation ist wegen der starken Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff stets von einer Wärmeentwicklung begleitet; für den letztgenannten Process ist sie ein Minimum, beträgt aber doch 13900^c (vgl. Seite 398) für jedes ausgeschiedene Molecül Chlor.

Ebenfalls werden die Metalloide mit Ausnahme von Sauerstoff aus ihren Wasserstoffverbindungen durch Chlor ausgetrieben, ferner mit Ausnahme von Sauerstoff und Chlor auch vom Brom; ebenso wird Jodwasserstoff durch Schwefel zersetzt u. s. w., Processe, die alle unter Wärmeentwicklung, d. h. im Sinne der stärkeren Affinitäten stattfinden.

Bei der Gegenwart von Wasser ändern sich aber mehrere dieser Processe; so wird flüssiges Wasser durch Chlor zersetzt, ebenfalls eine wässrige Lösung von Schwefelwasserstoff durch Jod; indessen auch diese den vorhergenannten scheinbar entgegengesetzten Processe verlaufen unter Wärmeentwicklung. Die Reaction von Sauerstoff, Chlor und Wasserstoff lässt sich durch die folgenden Formeln darstellen:

$$(H^2, Cl^2 Aq) - (H^2, O, Aq) = 78630^c - 68360^c = 10270^c,$$
$$-(H^2, Cl^2) + [H^2, O] = -44320^c + 58220^c = 13900^c;$$

letztere Formel gilt für 200°, die resultirende Wärmetönung ändert sich aber nur um $0{,}2^c$ für jeden Grad; erstere Formel entspricht der Zersetzung des Wassers durch absorbirtes Chlor; beide Processe vollziehen sich unter Wärmeentwicklung. Ebenso die beiden folgenden:

$$(H^2, J^2, Aq) - (H^2, S, Aq) = 26340^c - 9300^c = 17040^c,$$
$$-(H^2, J^2) + (H^2, S) = 12080^c + 4740^c = 16820^c;$$

erstere entspricht der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs in wässriger Lösung durch Jod, letztere derjenigen des gasförmigen Jodwasserstoffs durch Schwefel; beide Processe verlaufen mit Wärmeentwicklung.

Die Darstellung des Wasserstoffs beruht auf der Zersetzung des Wasserdampfes oder des Wassers der verdünnten Säuren durch Metalle; diese Processe verlaufen alle unter Wärmeentwicklung, letztere bei gewöhnlicher Temperatur, erstere bei erhöhter. Bei der Zersetzung des Dampfes durch Eisen beträgt die Wärmeentwicklung etwa 10000^c, bei der Zersetzung durch Zink etwa 25000^c; letztere tritt wegen der grossen Energieentbindung schon beim Siedepunkte des Wassers ein. Für die am häufigsten benutzte Reaction, verdünnte Schwefelsäure und Zink, ist der Process

$$(Zn, O, SO^3 Aq) - (H^2, O) = 106090^c - 68360^c = 37730^c;$$

die Wärmeentwicklung ist demnach 37730^c für stark verdünnte Säure, aber um etwa die Verdünnungswärme der Säure höher, wenn diese weniger Wasser enthält. Auch hier ändert sich die Reaction mit dem Verdünnungsgrade der Säure, so dass Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxyd sich bilden können (vgl. Seite 500).

---

3. Chlor.

Keines der anderen Metalloide zeigt ein so stark hervortretendes Verbindungsvermögen wie Chlor; freilich ist die Bildungswärme der Chlorverbindungen meistens geringer als diejenige der entsprechenden Sauerstoffverbindungen, auch sind die Verbindungsstufen des Chlors nicht so zahlreich wie diejenigen des Sauerstoffs, aber das Chlor reagirt auf fast alle Metalloide bei gewöhnlicher Temperatur, während die starke Affinität des Sauerstoffs zu den Metalloiden (vielleicht mit Ausnahme des Phosphors) erst bei höherer Temperatur hervortritt.

Das Chlor verbindet sich direkt mit allen Metalloiden, mit Ausnahme von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff, und die Reaction beginnt meistens schon bei gewöhnlicher Temperatur, obgleich etwas schwieriger für Körper mit höherem, als für solche mit niedrigerem Atomgewicht. Deutlich zeigt sich dieses beim Tellur und Wismuth; denn während Selen und Antimon sich recht schnell mit Chlor verbinden, findet bei gewöhnlicher Temperatur fast keine Wirkung zwischen Chlor und jenen Körpern statt; aber die Reaction lässt sich beim Tellur und Wismuth sehr leicht hervorrufen, wenn man denselben eine ganz geringe Menge Schwefel, resp. Antimon zufügt; denn alsdann geht die Bildung der Chlorverbindungen ohne fernere Hülfe zu Ende, und zwar durch fortwährende Zersetzung und Wiederbildung des Chlorschwefels, resp. des Chlorantimons. Eine geringe Erwärmung führt selbstverständlich ebenfalls das Eintreten der Reaction herbei.

Von den drei Körpern, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff, die sich nicht direkt mit Chlor verbinden, zeigen die beiden ersten negative Affinität (für Cl_2O ist sie -17930^c, für Stickstoffchlorid noch geringer), und dadurch erklärt sich ihre Passivität gegen Chlor; zwischen Kohlenstoff und Chlor besteht dagegen eine beträchtliche Affinität (für CCl_4 ist die Bildungswärme 28230^c), und wenn demungeachtet keine direkte Vereinigung der Körper stattfinden kann, so ist die Ursache gewiss die öfters besprochene, dass der Kohlenstoff erst bei einer Temperatur verbindungsfähig wird, bei welcher die zu bildende Verbindung zersetzt wird. Die Verbindungen werden deshalb indirekt dargestellt, nämlich durch Reaction von Chlor auf eine Verbindung

des fraglichen Metalloids, z. B. respective Quecksilberoxyd, Ammoniak und Kohlenwasserstoff oder Kohlensulfid, welche Processe unter Wärmeentwicklung stattfinden (vergl. Seite 473). Die Reactionswärme der beiden letzten Processe wird:

$$(CH^4 : 4\,Cl^2) = 4\,(Cl, H) + [C, Cl^4] - (C, H^4)$$
$$4 . 22000^c + 21030^c - 21750^c = 87280^c,$$

oder 21820^c für jedes reagirende Chlormolecül, und

$$(CS^2 : 3\,Cl^2) = [S^2, Cl^2] + [C, Cl^4] - [C, S^2]$$
$$7260^c + 21030^c + 26010^c = 54300^c,$$

oder 18100^c für jedes Chlormolecül; in diesen Reactionen sind Kohlenstoffchlorid sowie Schwefelchlorür und Kohlenstoffsulfid als dampfförmige Körper angenommen.

Die Wärmetönung bei der Bildung der Chlorverbindungen, sowie die Zersetzung derselben durch Wasser ist schon oben (Seite 365—374) ausführlich besprochen; die höchste Wärmeentwicklung fanden wir für Antimon- und Wismuthchlorür, nämlich etwa 60000^c auf 1 Molecül Chlor, während dasselbe mit Wasserstoff nur 44000^c giebt. Auch fanden wir, dass die Wärmetönung bei der Zersetzung der Chlorverbindungen durch Wasser innerhalb jeder Gruppe von analogen Körpern, wie Schwefel, Selen und Tellur — Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth, — Kohlenstoff, Silicium und Titan, um so geringer ist, je höher das Atomgewicht des Metalloids. Ferner zeigte sich, dass die Zersetzung eine partielle ist, wenn die Bildungswärme des Oxydhydrats geringer als diejenige des entsprechenden Chlorids ist, d. h.

$$(R, O, H^2O) - (R, Cl^2) < 0.$$

Für alle untersuchten Chlorverbindungen der Metalloide, ausgenommen Tellurchlorid, Antimon- und Wismuthchlorür, ist diese Differenz positiv und die Zersetzung vollständig, für die drei genannten Körper aber negativ und die Zersetzung partiell (vgl. Seite 368). Die drei Körper sind nun Verbindungen der drei, den Metalloiden sich anschliessende, Metalle, und es wird später aus den Untersuchungen über die Verbindungen der Metalle mit Chlor und Sauerstoff hervorgehen, dass für diese ebenfalls die fragliche Differenz negativ wird; nur einige höhere Chlorverbindungen, wie Zinnchlorid und Aluminiumchlorid, durch

deren Zersetzung Oxyde mit schwächeren basischen Eigenschaften entstehen, schliessen sich, was die besprochene Differenz anbetrifft, den Chlorverbindungen der Metalloide an, und so sind dann die 3 Körper Uebergangsglieder zwischen den Metallen und Metalloiden; für das den Metallen am nächsten stehende, für Wismuth, hat das gebildete Oxyd den ausgeprägtesten basischen Charakter, die besprochene Differenz erhält den grössten negativen Werth, und durch die Reaction des Wassers auf die Chlorverbindung werden nur $^2/_3$ derselben zersetzt. Geleitet durch diese Thatsachen darf man wohl den Schluss ziehen, dass auch die Zersetzung der Chlorverbindungen der Metalle durch Wasser bis auf wenige Ausnahmen nur eine sehr partielle ist, und dass die wässrige Lösung wenigstens theilweise unzersetztes Chlorid enthält. Wir werden im 3. Bande die Wahrscheinlichkeit desselben näher untersuchen.

Die Darstellung von Chlor aus Chlornatrium umfasst zwei Processe, erstens die Bildung des Chlorwasserstoffs und zweitens die Spaltung desselben durch Oxydation. Die Affinität des Chlors zum Natrium ist nämlich so beträchtlich, dass es keinen Körper giebt, welcher Chlor direkt aus dem Chlornatrium zu isoliren vermag; die Bildungswärme ist, auf ein Molecül Chlor bezogen, 195380^c. Durch die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure wird aber das Chlornatrium zersetzt und Chlorwasserstoff gebildet; wenn die Körper Molecül gegen Molecül auf einander reagiren, bildet sich Natriumbisulfat und Chlorwasserstoff ohne namhafte Wärmetönung; letztere wird nämlich aus folgenden Gliedern zusammengesetzt sein:

$$(Na, H, O^2, SO^2) + (H, Cl) - (Na, Cl) - (H^2, O^2, SO^2 = R,$$
$$196310^c + 22000^c - 97690^c - 121840^c = -1220^c$$

Wenn dagegen nur 1 Mol. Schwefelsäure auf 2 Mol. Chlornatrium reagirt, wird die Wärmetönung aus den folgenden Gliedern zusammengesetzt sein:

$$(Na^2, O^2, SO^2) + 2(H, Cl) - 2(Na, Cl) - (H^2, O^2, SO^2) = R,$$
$$257510^c + 44000^c - 195380^c - 121840^c = -15710^c.$$

Die Wärmetönung erhält in diesem Falle einen beträchtlich negativen Werth; der Process verläuft schwerer als ersterer, und erfordert zur Vollendung Erwärmung der reagirenden Körper. Aus dem gebildeten Chlorwasserstoff lässt sich das Chlor leicht

durch Oxydation abspalten, z. B. durch freien Sauerstoff, in welchem Falle die Zersetzung für je 2 Mol. HCl eine Wärmeentwicklung von 13900ᶜ zeigt (vgl. Seite 481), oder durch Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, wobei eine noch beträchtlichere Wärmeentwicklung stattfindet, weil die Zersetzung des Mangandioxyds durch Schwefelsäure an und für sich unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Da die Reactionswärme für Mangandioxyd und verdünnte Schwefelsäure (vgl. Seite 465) für jedes entbundene Atom Sauerstoff 4920ᶜ beträgt, so lässt sich diejenige der concentrirten Säure aus der folgenden Formel berechnen:

$$(MnO^2 : SO^4H^2) + (MnSO^4 . H^2O, Aq) = (SO^4H^2, Aq) + (MnO^2 : SO^4H^2Aq)$$
$$14970^c \quad + \quad 7800^c \quad = \quad 17850^c \quad + \quad 4920^c$$

Die Zersetzungswärme, 14970ᶜ, kommt in diesem Falle zur Oxydationswärme des Chlorwasserstoffs, welche hier

$$(H^2, O) - 2(H, Cl) = 68360^c - 44000^c = 24360^c$$

beträgt, hinzu, und für jedes entwickelte Chlormolecül würde dann eine Wärmemenge von 39330ᶜ resultiren, welche noch um etwa 1600ᶜ durch die Aufnahme des gebildeten Wasser-Molecüls vom einfach gewässerten Mangansulfat vermehrt wird; die Wärmeentwicklung des Processes ist demnach eine recht beträchtliche.

---

4. Brom und Jod.

In Analogie mit der täglichen chemischen Beobachtung zeigt auch die thermische Untersuchung der Verbindungen dieser Körper eine grosse Uebereinstimmung zwischen Chlor, Brom und Jod, indem der wesentlichste Unterschied sich darin kund giebt, dass Chlor eine grössere Affinität als Brom, dieser Körper eine grössere als Jod den übrigen Elementen gegenüber darbieten; die Affinität wird demnach um so geringer, je grösser das Atomgewicht des Körpers. Nur der Sauerstoff bildet hier eine Ausnahme; denn während die Affinität desselben zum Jod positiv ist, zeigen Chlor und Brom eine negative, und zwar letzteres in höherem Grade als ersteres.

Die Stabilität der Brom- und Jodverbindungen ist wegen der geringen Affinität dieser Körper zu den übrigen Elementen nur gering. Die Wasserstoffverbindungen werden im gasförmigen Zustande sehr leicht, und zwar bedeutend leichter als Chlorwasserstoff, durch Sauerstoff zersetzt, denn für alle drei Körper ist die Bildungswärme geringer als die der äquivalenten Menge Wasserdampf, und die Zersetzung vollzieht sich deshalb mit einer Wärmeentwicklung, die für Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff respective 13900^c, 33400^c und 53400^c auf 1 Atom zersetzenden Sauerstoff ausmacht. Aber auch die wässrigen Lösungen des Brom- und Jodwasserstoffs zeigen eine Zersetzung durch Sauerstoff, die man bei den Lösungen des Chlorwasserstoffs nicht beobachtet, und die Ursache dieses Unterschiedes liegt in den durch die Wirkung des Wassers geänderten Affinitäten. Durch die Zersetzung der drei Wasserstoffverbindungen würden folgende Wärmetönungen hervorgebracht werden:

$$(H^2, O, Aq) - (H^2, Cl^2, Aq) = 68360^c - 78630^c = -10270^c,$$
$$(H^2, O, Aq) - (H^2, Br^2, Aq) = 68360^c - 56760^c = +11600^c,$$
$$(H^2, O, Aq) - (H^2, J^2, Aq) = 68360^c - 26340^c = +42020^c.$$

Im Einklang mit diesen Zahlen wird demnach die Chlorwasserstoffsäure nicht durch Sauerstoff zersetzt, dagegen die Bromwasserstoffsäure und besonders leicht die Jodwasserstoffsäure, was die Erfahrung bestätigt.

Die geringe Affinität zwischen Wasserstoff und Brom und Jod bewirkt, dass die Zersetzung von Brom- und Jodnatrium durch concentrirte Schwefelsäure sich nicht zur Darstellung der Brom- und Jodwasserstoffsäure eignet, während durch die Reaction von Schwefelsäure auf Chlornatrium reiner Chlorwasserstoff gebildet wird; zwar werden die genannten Verbindungen durch die Reaction erzeugt, aber sie werden alsdann unter Abscheidung von Brom respective Jod durch die concentrirte Schwefelsäure zersetzt, und diese secundäre Wirkung findet in so hohem Grade zwischen dem Jodwasserstoff und der Schwefelsäure statt, dass eine vollständige Zersetzung eintritt. Auch diese Erscheinungen stehen in Uebereinstimmung mit dem aus den Wärmetönungen abgeleiteten Charakter dieser Processe. Wenn Q ein Atom Halogen bezeichnet, so kann die Reaction der gasförmigen Wasserstoff-

verbindungen auf die Schwefelsäure, von welcher stets ein Ueberschuss (hier 1 Molecül) zugegen ist, durch die Formel

$$2\,SO_4H_2 + 2\,HQ = SO_2 + Q^2 + SO_4H_2 \,.\, 2\,H_2O$$

ausgedrückt werden. Die thermische Reaction wird alsdann

$$-\,(SO^2, O^2, H^2) - (H^2, Q^2) + 2\,(H^2, O) + (SO^4H^2, 2\,H^2O) = R,$$
$$-\quad 121840^c \quad - (H^2, Q^2) + 136720^c + \quad 9420^c \quad = R,$$

und die Wärmetönung des Processes

$$R = 24300^c - (H^2, Q^2).$$

Soll die Reaction überhaupt stattfinden, so muss diese Differenz einen positiven Werth annehmen, d. h.

$$(H^2, Q^2) < 24300^c.$$

Nun ist die Bildungswärme der drei Wasserstoffverbindungen

$$(H^2, Cl^2) = +\,44000^c,$$
$$(H^2, Br^2) = +\,16880^c,$$
$$(H^2, J^2) = -\,12080^c,$$

die Zersetzung des Chlorwasserstoffs würde demnach eine Wärmeabsorption von 19700^c herbeiführen, die der Zersetzung des Brom- und Jodwasserstoffs dagegen eine Wärmeentwicklung von respective 7420^c und 36380^c, und diese Werthe geben also die Erklärung, weshalb einerseits eine Zersetzung der Wasserstoffverbindung durch concentrirte Schwefelsäure nicht beim Chlorwasserstoff stattfindet, andererseits aber die Reaction sich mit Jodwasserstoff weit energischer als mit Bromwasserstoff vollzieht.

Mit der Wassermenge ändert sich aber der Process, und während die Wasserstoffverbindungen des Broms und des Jods die concentrirte Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd reduciren, wird umgekehrt dieser Körper sowohl durch Chlor als durch Brom und Jod in wässriger Lösung zu Schwefelsäure oxydirt. Für diesen Process haben wir nämlich die folgende thermische Reaction:

$$(Q^2, H^2, Aq) + (SO^2Aq, O) - (H^2, O) = R,$$
$$(Q^2, H^2, Aq) + \quad 63630^c \quad - 68360^c = R;$$

folglich wird die Wärmetönung des Processes

$$(Q^2, H^2, Aq) - 4730^c = R,$$

und die Bedingung für das Eintreten der Reaction:

$$(Q^2, H^2, Aq) > 4730^c.$$

Nun ist aber nach meinen Untersuchungen

$$(Cl^2, H^2, Aq) = 78630^c,$$
$$(Br^2, H^2, Aq) = 56760^c,$$
$$(J^2, H^2, Aq) = 26340^c;$$

die Bedingung ist demnach für alle drei Körper erfüllt, und die Reaction vollzieht sich unter einer beträchtlichen Wärmeentwicklung.

Bei Gegenwart geringer Wassermengen kann diese Reaction für Brom und Jod partiell werden, indem die oxydirende Wirkung der freien Halogene und die reducirende Wirkung ihrer Wasserstoffverbindungen einen Zwischenzustand der Zersetzung hervorbringen, so dass die Flüssigkeit alle vier Körper, z. B. Schwefelsäure, Schwefeldioxyd, Brom und Bromwasserstoff gleichzeitig enthält, und zwar wird die Grösse der Zersetzung in der einen oder der andern Richtung von der vorhandenen Wassermenge abhängig sein. Da die Wärmetönung der Oxydation von Schwefeldioxyd durch Jod nur einen geringen Werth hat, so wird auch eine grössere Wassermenge nöthig sein, um Schwefeldioxyd vollständig durch Jod zu oxydiren, als bei der Benutzung von Brom, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt; die partielle Zersetzung zeigt sich bekanntlich durch eine Färbung der Flüssigkeit, die für die Jodreaction selbst bei ziemlich starker Verdünnung beobachtet wird.

Abweichend ist das Verhalten des Chlors; denn die Reaction zwischen Chlor und Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Wasser wird stets eine totale, selbst wenn die Wassermenge nur 2 Molecüle auf 1 Molecül Chlor beträgt; in diesem Falle wird die Reaction

$$Cl_2 + 2 H_2O + SO_2 = Cl_2H_2 + H_2SO_4,$$

und folglich die Reactionswärme:

$$(Cl^2, H^2) + (SO^2, O, H^2O) - (H^2, O) = R,$$
$$44000^c + 53480^c - 68360^c = 29120^c,$$

während sie in stark verdünnter Lösung den folgenden Werth

$$(Cl^2, H^2, Aq) + (SO^2 Aq, O) - (H^2, O) = R,$$
$$78630^c + 63630^c - 68360^c = 73900^c$$

erreicht; die Reaction ist demnach in allen Fällen von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet.

Die Affinität zum Sauerstoff ist sehr gering für Brom, aber beträchtlich für Jod; wir fanden

$$(Br^2, O^5, Aq) = -43520^c \text{ und } (Br, O^3, H, Aq) = +12420^c,$$
$$(J^2, O^5, Aq) = +43240^c \text{ und } (J, O^3, H, Aq) = +55800^c,$$

und liegt der Hauptunterschied zwischen Brom und Jod in dynamischer Beziehung in der starken Affinität des Sauerstoffs zum Jod. Anderen Elementen gegenüber ändern sich die Affinitätsphänomene der drei Körper, Chlor, Brom und Jod, im Sinne des Atomgewichts, je grösser dieses, desto geringer die Affinität; so ist dies der Fall mit dem Wasserstoff und den Metallen gegenüber, und deshalb werden die Verbindungen des Broms durch Chlor und die des Jods sowohl durch Chlor als durch Brom zersetzt. Mit der Affinität zum Sauerstoff ist es aber anders, denn Jod zeigt die grösste Affinität zum Sauerstoff, während Brom die geringste darbietet, und deshalb wird die Chlorsäure, sowie die Bromsäure durch Jod zersetzt. Bekanntlich benutzt man die Zersetzung des chlorsauren Kalis durch Jod zur Darstellung von jodsaurem Kali; die Zersetzung findet in concentrirten Lösungen, selbst ohne Zusatz von freier Säure, statt, und ist von einer Wärmeentwicklung begleitet, die für die Reaction auf trocknem Wege 28630^c und auf nassem Wege gegen 32000^c für jedes reagirende Jodatom erreicht; die starke Wärmeentbindung macht oft die Reaction stürmisch.

Die Zersetzung des bromsauren Kalis findet wie die des chlorsauren Salzes unter Wärmeentbindung statt, die für ersteres 9750^c und für letzteres 11250^c beträgt, aber das jodsaure Kali wird nur unter der beträchtlichen Wärmeabsorption von 44360^c zersetzt. Eine direkte Oxydation des Jodkaliums zu jodsaurem Kali würde demnach eine Wärmeentwicklung von 44360^c geben, und sehr wahrscheinlich wird eine solche direkte Oxydation sich unter günstigen äusseren Umständen hervorrufen lassen.

Die Sauerstoffsäuren des Broms und des Jods werden von den entsprechenden Wasserstoffsäuren in wässriger Lösung zersetzt, und zwar nach der Formel

$$RO_3H + 5RH = 3R_2 + 3H_2O;$$

doch reagiren Chlorsäure und Chlorwasserstoffsäure in ver-

dünnten Lösungen nicht auf einander; in den ersten Reactionen ist die Wärmetönung positiv, für die letzte würde sie aber negativ werden, denn es ist:

$$-(J, O^3, H, Aq) - 5(H, J, Aq) + 3(H^2, O) = \quad 83430^c,$$
$$-(Br, O^3, H, Aq) - 5(H, Br, Aq) + 3(H^2, O) = \quad 50760^c,$$
$$-(Cl, O^3, H, Aq) - 5(H, Cl, Aq) + 3(H^2, O) = -15460^c.$$

Dagegen wirkt die concentrirte Chlorwasserstoffsäure auf die Chlorsäure zersetzend ein, indem alsdann die Zersetzungswärme ersterer beträchtlich geringer wird; für eine 3 Mol. Wasser auf 1 Mol. Chlorwasserstoff enthaltende Säure ist die Zersetzungswärme derselben für jedes Molecül um etwa 4000^c geringer, und die Reactionswärme würde alsdann um 20000^c grösser als in verdünnter Lösung werden; folglich kann alsdann die Reaction sich unter Wärmeentwicklung vollziehen (vgl. Seite 167 ff.).

Auch Bromsäure und Jodsäure werden nicht durch Chlorwasserstoffsäure in verdünnten Lösungen zersetzt, was mit der eventuellen Reactionswärme im Einklang ist; denn dieselbe würde eine Wärmeabsorption von respective 3920^c und 47340^c hervorrufen.

Da aber die Zersetzung der Jodsäure durch Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Chlor, Jod und Wasser eine Wärmeabsorption von 47340^c hervorbringen würde, so muss der umgekehrte Process, d. h. die Reaction zwischen Chlor, Jod und Wasser sich mit einer Wärmeentwicklung von 47340^c vollziehen, und in der That bilden sich auch durch diese Reaction Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure unter starker Wärmeentwicklung.

Die besprochenen Beispiele mögen genügen, um darzulegen, dass die durch die drei Körper, Chlor, Brom und Jod, hervorgerufenen Reactionen das Streben nach Befriedigung der stärkeren Affinitäten in voller Klarheit erkennen lassen, und eine Ursache, weshalb eben diese Körper zur Beleuchtung des Hauptsatzes der Dynamik der chemischen Processe einen so wichtigen Beitrag liefern können, möchte in dem Umstande zu suchen sein, dass sie mehr als die übrigen Elemente ihre wahren Affinitäten schon bei niedrigerer Temperatur hervortreten lassen.

---

5. Stickstoff.

Kein anderes Element zeigt eine solche Passivität in chemischer Beziehung, wie der Stickstoff, denn nur Körper wie Bor und vielleicht Silicium können sich mit Stickstoff direkt verbinden. Diese Passivität steht wiederum im Einklang mit der Bildungswärme der Stickstoffverbindungen, die (mit Ausnahme derjenigen des Stickstoffbors) sich entweder als sehr gering oder negativ herausstellt. Am grössten ist die Bildungswärme des Ammoniaks, geringer die der Oxyde und am geringsten die der Kohlenstoffverbindung; auf 1 Molecül Stickstoff berechnet wird dieselbe:

$$(N^2, 3H^2) = +23780^c,$$
$$(N^2, O^2) = -43150^c,$$
$$(N^2, C^2) = -65700^c.$$

Die Bildungswärme des Cyans ist aber nicht direkt mit derjenigen der beiden anderen Verbindungen vergleichbar, denn die Bestandtheile der letzteren sind alle gasförmige Körper, während der Kohlenstoff des Cyans als amorpher fester Körper reagirend angenommen ist. Wollte man die Bildungswärme des Cyans für gasförmigen Kohlenstoff berechnen, so müsste man den direkt gefundenen Werth um die Vergasungswärme des Kohlenstoffs vermehren, d. h. um 2.38380^c. Dadurch würde die Bildungswärme des Cyans den positiven Werth, 11060^c, erreichen, und die Affinität des Stickstoffs zum Kohlenstoff einen Werth zwischen derjenigen zum Wasserstoff und zum Sauerstoff erhalten. Man dürfte demnach erwarten, dass Cyan und Ammoniak direkt darstellbar sein könnten, weil die Bildungswärme für beide Körper positiv sein würde; dass aber eine solche Vereinigung nicht stattfindet, beruht wohl darauf, dass einerseits der Stickstoff nicht bei niedriger Temperatur verbindungsfähig ist, andererseits die Stickstoffverbindung bei höherer Temperatur zersetzt wird. Möglicherweise ist auch zur Spaltung des Stickstoffmolecüls wie des Kohlenstoffmoleculs eine beträchtliche Energie nothwendig; die Leichtigkeit, mit welcher Sauerstoff sich mit Stickoxyd verbindet, spricht sehr für eine solche Annahme (vgl. Seite 302 ff.).

Während Stickstoffverbindungen nicht direkt darstellbar sind, können sie dagegen leicht aus einander gebildet

werden. Aus der Salpetersäure kann man z. B. durch zweckmässige Reductionsmittel leicht eine ganze Reihe von Stickstoffverbindungen, wie Ammoniak, Hydroxylamin, Stickstoff, Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, Stickstoffdioxyd und salpetrige Säure darstellen. Die folgende Tabelle enthält die Wärmetönungen solcher Processe, und zwar in der Art ausgedrückt, als ob die Reduction durch freien Wasserstoff stattfände; die erhaltenen Werthe können alsdann leicht zur Berechnung der Wärmetönung für specielle Processe benutzt werden. Die erste Spalte enthält die auf einander reagirenden Körper, die zweite die durch die Reaction entstandenen Produkte, und die dritte Spalte die Wärmetönung.

Bestandtheile	Produkte	Wärmetönung
$NO_3HAq + 4H_2$	$NH_3Aq + 3H_2O$	4 . 44080°
$NO_3HAq + 3H_2$	$NH_3OAq + 2H_2O$	3 . 37310
$2NO_3HAq + 5H_2$	$N_2 + 6H_2O$	5 . 62400
$2NO_3HAq + 4H_2$	$N_2O + 5H_2O$	4 . 56540
$2NO_3HAq + 3H_2$	$2NO + 4H_2O$	3 . 44040
$NO_3HAq + H_2$	$NO_2HAq + H_2O$	1 . 50040
$2NO_3H + H_2$	$2NO_2 + 2H_2O$	1 . 49490

Die Wärmetönung ist als ein Produkt angegeben, dessen einer Faktor die Anzahl der reagirenden Molecüle Wasserstoff angiebt. Die 6 ersten Reactionen sind Reductionen bei verdünnter Salpetersäure, die letzte dagegen eine Reduction der concentrirten Säure zu Stickstoffdioxyd.

Die Anwendung dieser Zahlen ist leicht verständlich; so enthält die fünfte Linie die Wärmetönung der Reduction von verdünnter Salpetersäure zu Stickstoffoxyd; sie beträgt 44040° für jedes reducirende Molecül Wasserstoff. Gewöhnlich wird aber die Reduction durch Metalle, wie Kupfer oder Quecksilber, durchgeführt; die Wärmetönung einer solchen Reaction wird für Kupfer

$$(Cu, O, N^2O^5Aq) - (H^2, O) + 44040^c = R,$$
$$52410^c \quad - 68360^c + 44040^c = 28090^c,$$

indem man sich den zur Reduction der Salpetersäure nöthigen Wasserstoff durch Zersetzung des Wassers dargestellt denkt;

Kupfer löst sich demnach in stark verdünnter Salpetersäure mit einer Wärmeentwicklung von 28090° für jedes Atom Kupfer, wenn das Reductionsprodukt Stickstoffoxyd ist. Wenn dagegen Stickstoff als Reductionsprodukt der Salpetersäure auftritt, so wird nach den in der 3. Linie enthaltenen Zahlen die Wärmetönung für jedes Atom oxydirtes Kupfer

$$52410^c - 68360^c + 62400^c = 46450^c.$$

Die Wärmetönung wird also in diesem Falle um 18360° grösser, als wenn sich Stickstoffoxyd bildet, und dadurch erklärt sich, dass die Darstellung von reinem Stickstoffoxyd durch die Reaction des Kupfers auf verdünnte Salpetersäure mit Schwierigkeiten verbunden ist, weil die Bildung von Stickstoff eine stärkere Befriedigung der Affinitäten darbietet; aber durch starke Verdünnung der Säure und schnelle Ableitung der entwickelten Wärmemenge, so dass die Temperatur nur wenig durch dieselbe erhöht wird, kann man die Reduction, sowie die entsprechende Wärmetönung auf ein Minimum beschränken (vgl. Seite 473); durch eine etwas stürmische Reaction wird aber stets eine beträchtliche Menge Stickstoff entbunden.

Wird Quecksilber anstatt Kupfer in verdünnter Salpetersäure gelöst, dann wird die Wärmetönung um 15090° geringer, weil die Reaction $(Hg, O, N^2O^5 Aq)$ eine um diese Grösse geringere Wärmeentwicklung giebt als die entsprechende des Kupfers. Dagegen geben andere Metalle wie Zink und Cadmium, deren Oxydationswärme beträchtlich höher ist als die des Kupfers, auch eine entsprechend grössere Wärmeentwicklung bei ihrer Reaction auf Salpetersäure.

Während die Reduction der Salpetersäure zu Stickstoff die grösste Wärmeentwicklung giebt, findet die Reduction zu Hydroxylamin mit der geringsten Wärmeentwicklung statt, und darin möchte wohl die Ursache zu suchen sein, dass in diesen Reductionsprocessen der Salpetersäure nur geringe Mengen von Hydroxylamin gebildet werden; bekanntlich wird dasselbe gewöhnlich durch Reduction von Aethylnitrat gewonnen.

Die Zersetzung des Ammoniumnitrits, sowie des Ammoniumnitrats durch Erwärmung, wobei sich Wasser und Stickstoff, respective Stickstoffoxydul bilden, ist von starker Wärme-

entwicklung begleitet; dieselbe beträgt im ersten Falle 71770^c, im letzten 30920^c für jedes Molecül der Salze. Um aber die Zersetzung des Ammoniumnitrats auf diesem Minimum zu erhalten, muss man eine schnelle Zersetzung und eine starke Erwärmung zu vermeiden suchen; im entgegengesetzten Falle schreitet die Zersetzung weiter vorwärts, und unter einer um 17470^c höheren Wärmeentwicklung werden Stickstoff und Sauerstoff anstatt Stickstoffoxydul als Zersetzungsprodukte auftreten.

Die Zersetzungen des Cyans und des Cyanwasserstoffs in wässriger Lösung, wodurch sich oxalsaures und ameisensaures Ammoniak bilden, sind ebenfalls von Wärmeentwicklung begleitet, die für jedes Molecül Cyan, C_2N_2, etwa 58460^c und für jedes Molecül Cyanwasserstoff 25750^c ausmacht, doch um die Absorptionswärme der beiden gasförmigen Körper vermindert, wenn man von der wässrigen Lösung derselben ausgeht. Ebenfalls ist die Zersetzung des Cyanwasserstoffs durch Schwefelsäure in Kohlenoxyd und schwefelsaures Ammoniak von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet, die von der Concentration der Säure abhängig ist; für stark verdünnte Säure und condensirten Cyanwasserstoff würde sie 26110^c betragen, für concentrirte Säure dagegen beträchtlich mehr.

---

6. Phosphor.

Kein Metalloid zeigt so starke Affinitätserscheinungen wie der Phosphor; zwar ist die Bildungswärme der Chlorverbindungen des Antimons und Wismuths grösser als diejenige der entsprechenden Verbindungen des Phosphors, aber dem Sauerstoff gegenüber zeigt der Phosphor unbedingt die stärkste Affinität unter den Metalloiden. Die Bildung des Phosphorsäureanhydrids ist von einer Wärmeentwicklung von 74000^c für jedes Sauerstoffatom begleitet, während z. B. Schwefel beim Verbrennen nur eine halb so starke Wärmeentwickelung giebt, Kohlenstoff etwa 48000^c für ein Atom Sauerstoff, wenn es zu Kohlensäure verbrennt, und Wasserstoff 58000^c, wenn der Wasserdampf nicht condensirt wird.

Bei dieser starken Affinität zum Sauerstoff ist es auffallend, dass bei der partiellen Verbrennung des Phosphorwasserstoffs Phosphor abgeschieden wird, während der Wasserstoff oxydirt wird; Phosphorwasserstoff verhält sich in dieser Beziehung wie alle übrigen Wasserstoffverbindungen, denn überall verbrennt der Wasserstoff vorzugsweise unter Abtrennung des anderen Metalloids, wie Schwefel, Selen, Arsen, Antimon, Kohlenstoff u. s. w.; wahrscheinlich liegt dieser Erscheinung eine allgemeine, noch nicht erkannte Ursache zu Grunde.

Die unterphosphorige Säure bildet sich wie die unterschweflige und die unterchlorige Säure durch Reaction des Metalloids auf Kalilösung, indem das Metalloid sich mit den Bestandtheilen des Wassers verbindet und gleichzeitig eine Hydroxylsäure und eine Wasserstoffverbindung bildet; da der Phosphorwasserstoff nicht wie Schwefel- oder Chlorwasserstoff von dem Alkali aufgenommen wird, so tritt er im freien Zustande bei der Reaction hervor. Die Bildung der unterphosphorigen Säure, PO_2H_3, erfordert die Zersetzung von 2 Mol. Wasser; die entsprechende Wärmetönung ist

$$\begin{array}{l}(P,O^2,H^3,Aq) + (KOHAq,PO^2H^3Aq) - 2(H^2,O) + {}^1/_3 PH_3 = R \\ \quad 139800^c \quad + \quad 15160^c \quad - 136720 + {}^1/_3 x \quad = 18240^c + {}^1/_3 x.\end{array}$$

Die Reaction vollzieht sich also unter einer Wärmeentwicklung von 18240^c, vermehrt um die Bildungswärme von einem drittel Molecül Phosphorwasserstoff. Dieses ist aber nur die erste Phase der Reaction, denn die starke Affinität des Sauerstoffs bringt eine fernere Zersetzung hervor, wodurch phosphorige Säure, PO_3H_3, und Wasserstoff unter beträchtlicher Wärmeentwicklung entsteht; es ist nämlich

$$\begin{array}{l}(PO^2H^3Aq,O) + (PO^3H^3Aq,2KOHAq) - (PO^2H^3Aq,KOHAq) - (H^2,O) = R \\ \quad 87770^c \quad + \quad 28450^c \quad - \quad 15160^c \quad - 68360^c = 32700^c\end{array}$$

Die Oxydation des schon gebildeten unterphosphorigen Kalis durch Zersetzung des Wassers zu phosphorigsaurem Kali giebt demnach eine fernere Wärmeentwicklung von 32700^c. Dadurch erklärt sich die geringe Ausbeute an unterphosphorigsaurem Salz, wenn man zu starke Kalilösung oder zu hohe Erwärmung anwendet, und wir haben in diesen Reactionen ein ferneres Beispiel

für die oft besprochene Regel, dass von mehreren zwischen denselben Körpern wahrscheinlichen Processen derjenige sich bei niederer Temperatur oder in stärker verdünnter Lösung vollzieht, welcher die geringste Energieentbindung bewirkt.

Die geschmolzene unterphosphorige Säure wird bekanntlich durch Temperaturerhöhung in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zersetzt; die Wärmetönung ist

$$(P, O^4, H^3) + (P, H^3) - 2(P, O^2, H^3) = R$$
$$300080^c + x - 275320^c = 24760^c + x;$$

da nun x oder die Bildungswärme des Phosphorwasserstoffs nur gering ist, so vollzieht sich die besprochene Zersetzung unter einer Wärmeentwicklung, die etwa 24760° beträgt.

Die Bildungswärme der drei Oxydationsstufen des Phosphors geht aus den folgenden Zahlen hervor, welche für die drei Säuren im geschmolzenen Zustande gelten (vergl. Seite 225):

$$\left.\begin{array}{l}(P, O^2, H^3) = 137660^c \\ (P, O^3, H^3) = 224630 \\ (P, O^4, H^3) = 300080\end{array}\right\} \begin{array}{l}86970^c \\ 75450^c.\end{array}$$

Die Oxydation der unterphosphorigen Säure zu phosphoriger Säure giebt demnach eine Wärmeentwicklung von 86970°, diejenige letzterer zu Phosphorsäure von 75450°. Eine ähnliche starke Oxydationswärme zeigt auch das Phosphortrichlorid, denn es ist

$$(P\,Cl^3, O) = 70660^c.$$

Das Pentachlorid sowie das Trichlorid und das Oxychlorid des Phosphors zersetzen Wasser mit bedeutender Energie und finden deshalb oft Anwendung bei der Darstellung verschiedener organischer Körper; die hier auftretenden Wärmemengen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Reaction	Wärmetönung	Produkte
$(P\,Cl^3 : 3\,H^2O)$	10250°	$3\,HCl + PO_3H_3$ } geschmolzen
$(P\,Cl^5 : 4\,H^2O)$	31650	$5\,HCl + PO_4H_3$ } geschmolzen
$(P\,Cl^5 : H^2O)$	16610	$2\,HCl + PCl_3O$
$(P\,Cl^3O : 3\,H^2O)$	15040	$3\,HCl + PO_4H_3$ geschmolzen.

Amorpher Phosphor bildet sich aus dem regulären Phosphor unter Wärmeentwicklung, und dadurch erklärt sich, weshalb der amorphe Phosphor weniger energisch als der gemeine Phosphor wirkt; die Wärmeentwicklung wird in allen Reactionen des ersteren geringer als in denjenigen des letzteren. Wie gross der Unterschied sein kann, ist nicht leicht festzustellen; denn es scheint, dass der in gewöhnlicher Weise dargestellte amorphe Phosphor keine homogene Masse ist, indem der Phosphor durch Erwärmung eine graduelle Umänderung erleidet, die erst für starke Erhitzung ein Maximum erreicht. Wenn gewöhnlicher amorpher Phosphor oxydirt wird, z. B. durch eine stark verdünnte Lösung von Jodsäure, so zeigt sich die Reactionswärme für die erstgelösten Antheile grösser als für die später gelösten. Man kann aber nach meinen Untersuchungen sicher darauf rechnen, dass amorpher Phosphor in höchster Passivität für jedes Atom eine um wenigstens 10000^{c} geringere Energiemenge enthält als der gemeine Phosphor.

---

7. Arsen, Antimon und Wismuth.

Die drei Metalloide, Arsen, Antimon und Wismuth, zeigen alle eine starke Affinität zum Chlor und zum Sauerstoff; Antimon und Wismuth sogar eine grössere Affinität zum Chlor als irgend eines der Metalloide (möglicherweise mit Ausnahme von Bor und Silicium). Nur die niedrigere Verbindungsstufe wird nicht durch Temperaturerhöhung zersetzt, während Antimonsäure und Arsensäure unter einer Wärmebindung von respective 30680^{c} und 32350^{c} für jedes fortgehende Atom Sauerstoff in Sesquioxyde zersetzt werden; ebenfalls wird das Antimonpentachlorid unter Aufnahme von 13480^{c} für 1 Molecül Chlor zu Trichlorid reducirt. Die Zersetzung der Trichloride durch Wasser ist nur vollständig für Arsenchlorid, dagegen partiell für die beiden anderen Trichloride, in höherem Grade für Wismuth- als für Antimontrichlorid. Wir haben schon vorher (Seite 365 ff.) diese Erscheinung näher untersucht und gefunden, dass die vollständige Zersetzung des Wismuthchlorids eine Wärmeabsorption von 6350^{c} hervor-

bringen würde, während die stattfindende partielle Zersetzung eine Wärmeentwicklung von 7826° zu Folge hat, und dass die totale Zersetzung des Antimontrichlorids eine um 1180° geringere Wärmeentwicklung geben würde als die partielle. Wir haben ferner gefunden, dass unter den Metalloiden nur diese beiden Körper (und Tellur in geringerem Grade, siehe Seite 368) eine negative Differenz zwischen der Bildungswärme der Oxyde und der entsprechenden Chlorverbindungen zeigen, während diese Differenz sich für alle Metalloide, deren Chlorverbindungen durch Wasser völlig zersetzt werden, als positiv herausstellt; da nun dieselbe Differenz zwischen der Bildungswärme der Oxyde und der Chlorverbindungen für die Metalle negativ ist, so haben wir in dem ähnlichen Verhalten der den Metalloiden sich anreihenden Halbmetalle einen Uebergang zu den Metallen, der sich auch durch den Charakter der Oxyde derselben kund giebt, indem sie, besonders das Wismuthoxyd, einen basischen Charakter besitzen. —

Ein in dynamischer Beziehung interessantes Verhalten zeigt die arsenige Säure zum Jod in wässriger Lösung, indem sie nur bei Gegenwart von Alkali durch Jod oxydirt wird (vgl. Seite 237).

---

8. Schwefel.

Während Phosphor und Kohlenstoff beim Verbrennen in Sauerstoff das höchste Oxydationsprodukt liefern, entsteht bei der Verbrennung des Schwefels, sowie auch des Arsens und Antimons ein niedrigeres Oxydationsprodukt. Die Ursache ist selbstverständlich die Unbeständigkeit der höheren Oxyde der letztgenannten Körper bei der durch die Verbrennung hervorgebrachten Temperatur; denn die vollständige Oxydation würde auch für diese Körper mit beträchtlicher Wärmeentwicklung stattfinden können. Eine geringe Menge des Schwefeltrioxyds entsteht doch stets bei der Verbrennung des Schwefels, indem es sich der Zersetzung entzieht.

Bei niedriger Temperatur verbindet sich aber das Schwefeldioxyd leicht mit Sauerstoff, besonders bei Gegenwart poröser

Körper, wie Platinschwamm, und der Process zeigt dann eine Wärmeentwicklung von 32160^c für die Bildung des flüssigen Trioxyds. Ebenfalls wird Schwefeldioxyd leicht in wässriger Lösung von Sauerstoff oxydirt, und die Wärmeentwicklung beträgt dann 63630^c für jedes Sauerstoffatom. Noch leichter findet die Oxydation durch Einwirkung der Halogene statt, welche Processe wir oben eingehend besprochen haben.

Aus dem Schwefeldioxyd werden ebenfalls die übrigen Oxydationsstufen des Schwefels dargestellt. Durch die Reaction desselben auf Mangandioxyd in wässriger Lösung entstehen unter beträchtlicher Wärmeentwicklung theils dithionsaures Manganoxydul, theils schwefelsaures; die diese Processe begleitenden Wärmetönungen lassen sich in folgender Art berechnen:

$$\begin{array}{ccccccc} (MnO^3H^2:SO^2Aq) & = & (SO^2Aq,O) & + & (SO^3Aq,MnO^2H^2) & - & (MnO^2H^2,O) \\ 68550^c & = & 63630^c & + & 26480^c & - & 21560^c \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} (MnO^3H^2:2SO^2Aq) & = & (2SO^2Aq,O) & + & (S^2O^5Aq,MnO^2H^2) & - & (MnO^2H^2,O) \\ 54910^c & = & 53520^c & + & 22950^c & - & 21560^c \end{array}$$

Die Bildung des schwefelsauren Manganoxyduls erzeugt demnach eine um 13640^c grössere Wärmemenge als die des dithionsauren Salzes; darin liegt die Ursache, dass ersteres Salz sich stets gleichzeitig mit dem letzteren bildet, und dass man die Bildung des schwefelsauren Salzes auf ein Minimum reduciren kann, wenn man, den Seite 47 entwickelten Principien entsprechend, die Reaction bei niedriger Temperatur, d. h. unter Abkühlung der Flüssigkeit stattfinden lässt.

Ebenfalls entsteht dithionigsaures Natron aus dem schwefligsauren Salze, wenn dieses mit Schwefel geschmolzen wird; der Schwefel verbindet sich alsdann direkt mit jenem Salze. Die Wärmetönung dieses Processes ist nicht gemessen; die Reaction würde in stark verdünnter Lösung eine Wärmetönung von —9320^c geben, tritt aber bekanntlich nicht ein; dagegen ändert sich diese Grösse mit der Concentration und wird für concentrirte Lösungen und geschmolzenen Schwefel wahrscheinlich positiv.

Die Bildung des tetrathionsauren Kalis durch die Reaction des Jods auf das dithionigsaure Salz haben wir oben genau

untersucht (vgl. Seite 262 ff.); die Wärmetönung der Reaction beträgt + 7950c für jedes Molecül des gebildeten Salzes $K_2S_4O_6Aq$.

Ausser der schwefligen Säure und der Schwefelsäure zeigen die übrigen Säuren des Schwefels nur eine geringe Beständigkeit in wässriger Lösung; keine derselben lässt sich als Hydrat vom Wasser trennen, sie werden alle durch Concentration zersetzt, und selbst in verdünnten Lösungen findet Zersetzung statt. Alle die Zersetzungen führen eine stärkere Befriedigung der Affinitäten herbei und sind demnach von einer Wärmeentwicklung begleitet. So zeigt die Zersetzung der wässrigen Lösung der Dithionsäure in schweflige Säure und Schwefelsäure eine Wärmeentwicklung von 10110c, diejenige der dithionigen Säure zu Schwefel und schwefliger Säure eine Wärmeentwicklung von 9310c; und die Zersetzung der Tetrathionsäure in Dithionsäure und Schwefel oder in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel würde respective 18650c und 28760c entwickeln.

Die concentrirte Schwefelsäure wird von Metallen unter Bildung von Schwefeldioxyd zersetzt. Für Kupfer stellt sich die Wärmetönung dieser Reaction folgendermassen heraus:

$$(Cu:2SO^4H^2) = -(SO^2,O,H^2O) - (SO^3,H^2O) + (Cu,O,SO^3,2H^2O)$$
$$14240^c = -\ 53480^c - 21320^c + 89040^c;$$

der Process vollzieht sich demnach mit einer Wärmeentwicklung von 14240c; für Zink würde dieselbe 62860c betragen, dagegen würde er für Silber eine Wärmeabsorption von 10740c zur Folge haben. Da aber das Silbersulfat wasserfrei ist, und da stets ein Ueberschuss von Schwefelsäure mit dem Metall in Berührung kommt, tritt die Reaction zwischen derselben und dem Wasser hervor, so dass schon bei Gegenwart ven 4 anstatt der vorausgesetzten 2 Mol. Schwefelsäure die Wärmetönung um 12760c grösser wird, wodurch die totale Wärmetönung demnach positiv wird.

Bei Gegenwart einer grösseren Wassermenge findet keine Reduction der Schwefelsäure zu schwefliger Säure statt, selbst wenn dieselbe unter Wärmeentwicklung sich vollziehen würde; für Zink und stark verdünnte Schwefelsäure würde dieselbe

$$(Zn,O,SO^3Aq) - (SO^2Aq,O) = 106090^c - 63630^c = 42460^c$$

ausmachen; aber die Reaction tritt nicht ein, sondern die Oxy-

dation des Zinkes geschieht auf Kosten des Wassers. Die dieser Zersetzung entsprechende Wärmetönung wird

$$(Zn, O, SO^3 Aq) - (H^2, O) = 106090^c - 68360 = 37730^c,$$

oder um 4730^c g e r i n g e r, als wenn sich schweflige Säure gebildet hätte.

Die Wärmetönung bei der Zersetzung der Schwefelsäure durch Zink unter Wasserstoffentbindung ändert sich nur in geringem Grade mit der Concentration der Säure; wenn eine solche Zersetzung der concentrirten Säure, H_2SO_4, stattfinden könnte, würde die Wärmetönung

$$(Zn, O^2, SO^2) - (H^2, O^2, SO^2) = 37150^c$$

betragen, während wir für stark verdünnte Schwefelsäure oben den Werth 37730^c fanden. Ein Maximum der Wärmeentwicklung würde man für eine Säure $H_2SO_4 + 7 H_2O$ erreichen, wenn dieselbe unter Wasserstoffentbindung und Bildung von krystallisirtem Zinksulfat, $ZnSO_4 + 7 H_2O$, zersetzt würde; sie würde alsdann 45550^c betragen, indem die grosse Wassermenge des krystallisirenden Salzes selbstverständlich eine Erhöhung der Wärmemenge hervorbringt; für kleinere oder grössere Wassermengen als 7 Molecüle nähert die Wärmetönung sich den beiden Grenzwerthen 37150^c und 37730^c.

Für die Zersetzung der Schwefelsäure durch Zink unter Bildung von Schwefeldioxyd fanden wir aber 62860^c; dieser Werth nimmt mit dem Wassergehalt der Säure regelmässig ab; für die Säure $SO_4H_2 . H_2O$ wird er 54190^c, für $SO_4H_2 . 2H_2O$ dagegen 52470^c, bis er für die stark verdünnten Säuren die Grenze 42460^c erreicht; im letzten Falle würde selbstverständlich das Schwefeldioxyd in der grossen Wassermenge gelöst werden. Die Zersetzung der Säure unter Bildung von Schwefeldioxyd würde demnach für alle Concentrationsgrade derselben eine stärkere Wärmeentwicklung auf 1 Molecül gebildetes Salz geben, als die Zersetzung unter Entwicklung von Wasserstoff; doch findet die letztere stets in verdünnten Lösungen statt, und wir haben denn auch hier ein weiteres Beispiel des oben entwickelten Grundsatzes, dass bei stärkerer Verdünnung oder niedrigerer Temperatur der Process mit einem Minimum der Wärmeentbindung verläuft.

Zwischen den Grenzreactionen, Zersetzung mit Wasserstoff oder mit Schwefeldioxyd als Produkt, liegen noch mehrere Zwischenstufen, besonders die Bildung von Schwefelwasserstoff als Reactionsprodukt, nach der Formel

$$4\,Zn + 5\,H_2SO_4 . aq = 4\,ZnSO_4\,aq + H_2S.$$

Dieser Reaction entspricht eine Wärmetönung, die für sehr starke Verdünnung der Säure 54580^c auf jedes Molecül gebildetes Zinksulfat betragen würde; die Wärmeentwicklung ändert sich nur wenig mit der Concentration der Säure, so lange das Zinksulfat sich in der Flüssigkeit lösen kann, überschreitet aber weit diejenige, welche der Wasserstoffentwicklung entspricht. Dessenungeachtet findet die Bildung von Schwefelwasserstoff nicht in stark verdünnter Säure statt, sondern erst bei einer gewissen Concentration und bei erhöhter Temperatur. Aus dem Entwickelten geht schon hervor, dass Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff nicht verdünnte Schwefelsäure zersetzen, obgleich eine solche Zersetzung unter starker Wärmeentbindung stattfinden würde. Dagegen wird concentrirte Säure bei etwas höherer Temperatur sehr leicht durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Wasser, schwefliger Säure und Schwefel und zwar mit beträchtlicher Wärmeentwicklung zersetzt. —

Während die Affinität des Schwefels zum Sauerstoff recht beträchtlich ist, zeigt dagegen Wasserstoff nur geringe Affinität zum Schwefel; die Bildung von Schwefelwasserstoffgas giebt nur eine Wärmeentwicklung von 4740^c. Eine wässrige Lösung desselben wird auch leicht durch Sauerstoff zersetzt, selbst Jod scheidet mit Leichtigkeit Schwefel aus derselben ab. Die Darstellung des Schwefelwasserstoffs ist deshalb gewöhnlich eine indirekte, nämlich Zersetzung eines Schwefelmetalls durch eine Säure, wo dann der Process sich unter Wärmeentbindung vollzieht.

Zwischen Chlor und Schwefel ist die Affinität ebenfalls gering, so ist $(S^2, Cl^2) = 14260^c$; die Verbindung ist aber doch direkt darstellbar, weil Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur seine Affinität geltend macht. Auch die Bildung des Sulfurylchlorids aus Schwefeldioxyd und Chlor lässt sich direkt durchführen, und zwar unter Wärmeentbindung (18700^c).

---

9. Selen und Tellur.

Selen und Tellur besitzen eine geringere Affinität zum Sauerstoff, aber eine grössere zum Chlor als der Schwefel. Die geringere Affinität zum Sauerstoff zeigt sich besonders in der höheren Oxydationsstufe; denn während die Oxydation einer wässrigen Lösung der schwefligen Säure eine Wärmeentwicklung von 63630^c zur Folge hat, giebt die entsprechende Oxydation der selenigen und tellurigen Säure nur respective 20500 und 21200^c. Demungeachtet wird nur Tellursäure, nicht aber Selensäure durch schweflige Säure zur niedrigeren Oxydationsstufe reducirt; dagegen werden sowohl die selenige als die tellurige Säure vollständig von schwefliger Säure zu Selen und Tellur reducirt. Die Bildungswärme der selenigen Säure in wässriger Lösung beträgt nur 2 . 28080^c, diejenige der tellurigen Säure 2 . 38590^c, während die Oxydation der zur Reduction nöthigen Menge schwefliger Säure eine Wärmemenge von 2 . 63630^c aufweist; die Reduction findet demnach in der That unter beträchtlicher Wärmeentbindung statt.

Selensäure und Tellursäure werden ebenso wenig als Schwefelsäure von Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung zersetzt, obgleich eine solche Zersetzung von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet sein würde; auch werden selenige und tellurige Säure nicht von Wasserstoff, dagegen wie die schweflige Säure von Schwefelwasserstoff unter Wärmeentwicklung zersetzt.

Die grössere Affinität des Selens und Tellurs zum Chlor zeigt sich in der Zersetzung des Chlorschwefels durch diese Körper. Besonders lebhaft ist die Reaction zwischen Tellur und Chlorschwefel, und ich habe mich bei meinen Untersuchungen über die Bildungswärme des Chlortellurs derselben zur Einleitung der Reaction zwischen Tellur und Chlor bedient, welche sonst nicht bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, um die vollständige Chlorirung des Tellurs ohne besondere Erwärmung im Calorimeter vollziehen zu können (vgl. Seite 318).

Das Tetrachlorid des Selens wird durch Wasser vollständig in selenige Säure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt; dagegen ist die Zersetzung des Tetrachlorids des Tellurs nicht ganz vollständig

(vergl. l. c.); beide Zersetzungen finden mit recht beträchtlicher Wärmeentwicklung statt.

---

10. Kohlenstoff.

Schon weiter oben sind die Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Metalloiden ausführlich besprochen worden; so findet sich Seite 96—113 eine eingehende Discussion der Kohlenwasserstoffe, sowie Seite 391—395 ein Ueberblick über die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor und Stickstoff. Die Resultate dieser Untersuchungen können in aller Kürze in folgender Weise ausgedrückt werden.

Der Kohlenstoff verbindet sich bei niedriger Temperatur nicht mit anderen Körpern; erst bei ziemlich stark erhöhter Temperatur, und zwar gewöhnlich erst in der Glühhitze, wird dieser Körper reactionsfähig. Nur mit Sauerstoff, zu welchem Körper der Kohlenstoff die grösste Affinität zeigt, und mit Schwefel lässt sich Kohlenstoff, aber freilich erst bei hoher Temperatur, direkt verbinden; alle übrigen Verbindungen müssen auf Umwegen oder durch äussere Mittel hergestellt werden. Die Bildungswärme der Verbindungen ist gering oder sogar negativ; so bildet sich Kohlenoxyd aus Sauerstoff und amorphem Kohlenstoff mit einer Wärmeentwicklung von 29000^c, dagegen Kohlensulfid, Acetylen und Cyan aus ihren Bestandtheilen unter einer Wärmeabsorption von respective 26010^c, 48170^c und 65700^c. Dagegen findet man da, wo mehrere Verbindungen zwischen Kohlenstoff und einem Metalloid bestehen, wie CO und CO_2, ferner C_2H_2, C_2H_4 und C_2H_6, dass eine Bildung der höheren Verbindungsstufe aus der niedrigeren mit einer beträchtlich stärkeren Wärmetönung stattfindet, als die Bildung der niedrigeren Verbindung; so wird die Wärmeentwicklung für die Oxydation des Kohlenoxyds 67960^c gegen 29000^c für die Bildungswärme des Kohlenoxyds; ferner verbindet sich Acetylen, C_2H_2, mit ein und zwei Molecülen Wasserstoff zu Aethylen und Aethan unter einer Wärmeentwicklung von respective 45460^c und 76730^c, während die Bildungswärme des Acetylens -48170^c beträgt. Diese Er-

